

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Preparación y Caracterización de Películas Delgadas de  $\text{TiO}_2$   
depositadas por Rocío Piroítico

**TÍDIAM KALA SANTAMARÍA**

ASESOR

Dr. ELÉICER CHING

CO-ASESORA

Dra. GRISELDA CABALLERO DE SÁNCHEZ

TESIS PRESENTADA COMO UNO DE LOS REQUISITOS PARA OPTAR  
AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ÉNFASIS  
EN QUÍMICA-FÍSICA

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ

2019



Título de la Tesis:

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{TiO}_2$   
DEPOSITADAS POR EL ROCÍO PIROLÍTICO”**

**TESIS**


Sometida para optar al título de Maestría en Ciencias Químicas con Orientación en Química Física


Vicerrectoría de Investigación y Postgrado

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología

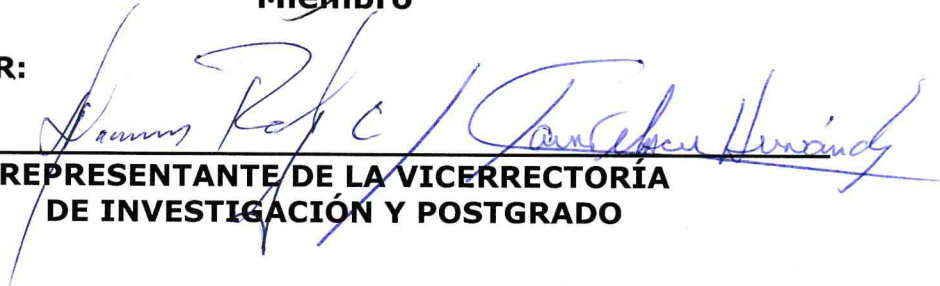
APROBADO POR:

  
**Dr. Eléicer Ching Prado**  
Presidente

  
**Dra. Griselda Caballero de Sánchez**  
Miembro

  
**Dr. Juan Jaén**  
Miembro

REFRENDADO POR:

  
**REPRESENTANTE DE LA VICERRECTORÍA  
DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO**

FECHA:

\_\_\_\_\_

## **DEDICATORIA**

Dedicado a mi familia, por sacrificar tantas cosas para que yo alcanzara una meta más.

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios Todopoderoso por darme vida, salud, visión, determinación y por permitir en mi camino a personas que me han enseñado que nadie crece solo, gente tan maravillosa que me fortalecen cada día.

A mi asesor, el Dr. Eléicer Ching mi eterno agradecimiento por su confianza, por darme acceso al laboratorio Pierre Marie Curie de la Universidad Tecnológica de Panamá y poner a mi disposición equipos, reactivos y recurso humano para poder depositar las películas. Gracias por ayudarme a atar los cabos sueltos de los resultados de la investigación, por su apoyo y comprensión.

Agradezco a mi asesora la Dra. Griselda Caballero de Sánchez por apoyarme en esta investigación, por todo el tiempo dedicado y por catalizar el proceso. ¡Muchísimas gracias!

Al Dr. Juan Jaén por todo el tiempo dedicado y sus valiosas contribuciones.

A todo el equipo de trabajo del Laboratorio Pierre Marie Curie, a Héctor quien me entrenó entre tantas cosas, en el manejo del spray pyrolysis. Al Profesor Ildeman, la Profesora Mitre, a David, Alejandro, Orlando, Alfredo y mi compañera de batallas: Amanda. Gracias a todos ustedes, sin su colaboración no lo habría logrado.

Me gustaría expresar mi agradecimiento al Dr. Jorge Ceballos del laboratorio de microscopía electrónica del Instituto de Investigaciones Tropicales Smithsonian por todas esas largas jornadas frente a los monitores del microscopio electrónico.

Agradezco al Profesor Alcides Muñoz por ayudarme a interpretar las imágenes morfológicas. Al personal de la Universidad de Antioquia quienes me ayudaron con parte de la caracterización de las películas, en especial al Dr. Franklin Jaramillo del laboratorio de Celdas Solares de **Ruta n**, al personal técnico: Santiago Mesa, Daniel Ramírez, Dayana Mezza del laboratorio de microscopía electrónica de la sede de investigación universitaria de UdeA, y a Sandra Zapata del laboratorio de difracción de rayos X, bloque 1-317 del campus de UdeA.

Un agradecimiento especial a los Profesores de la Universidad de Panamá, en especial a las Profesoras Vielza Domínguez, Maritza leone, Maritza Bravo, Gitza de Solís, Griselda

Caballero y Elizabeth García que son mujeres que influyen de forma positiva a las personas con quienes trabajan y conviven.... También quiero agradecer al Profesor Aponte que me ha apoyado muchísimo a lo largo de esta investigación concediéndome tiempo cuando no había. Por último y no menos importante, un agradecimiento muy especial a mi familia: a Tito, a Chilo, a Génesis, a Rebecca y a Reggie quienes me han apoyado incondicionalmente y han sacrificado intereses personales para ayudarme, gracias!

A mi red de oración que también son mi familia, ustedes no han cesado de orar para que lograra esta meta.

# ÍNDICE

<b>Índice General</b> .....	i
<b>Índice de Tablas</b> .....	iii
<b>Índice de Figuras</b> .....	iv
<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>SUMMARY</b> .....	2
<b>1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	
1.1 Películas delgadas de $\text{TiO}_2$ .....	3
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 Objetivos.....	4
1.3.1 Objetivo General .....	4
1.3.2 Objetivos Específicos .....	5
<b>2. CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO</b>	
2.1 Antecedentes .....	6
2.2 Películas delgadas .....	12
2.2.1 Crecimiento de Películas Delgadas .....	13
2.3 Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) .....	14
2.3.1 Estructura Química del $\text{TiO}_2$ .....	15
2.3.2 Solución precursora de $\text{TiO}_2$ .....	19
2.3.3 Agentes estabilizantes .....	21
2.4 Técnicas de deposición de películas delgadas .....	23
2.4.1 Rocío Piroclítico .....	24
2.5 Caracterización de películas delgadas de $\text{TiO}_2$ .....	26
2.5.1 Difracción de Rayos X .....	26
2.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	28
2.5.3 Microscopía de Fuerza Atómica .....	31
2.5.4 Espectroscopía UV-Visible ...	34

2.5.5 Propiedades eléctricas.....	36
2.5.6 Actividad Fotocatalítica .....	38

### **3. CAPÍTULO 3: SECCIÓN EXPERIMENTAL**

3.1 Optimización de variables .....	42
3.2 Solución precursora de TiO <sub>2</sub> .....	42
3.3 Sustratos .....	44
3.4 Técnicas de deposición y recocido de muestras .....	44
3.5 Caracterización de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> .....	46
3.5.1 Difracción de rayos X .....	46
3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	47
3.5.3 Microscopía de Fuerza Atómica .....	48
3.5.4 Espectroscopía UV-visible .....	49
3.5.5 Caracterización eléctrica.....	51
3.5.6 Actividad fotocatalítica .....	52

### **4. CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1 Solución precursora de TiO <sub>2</sub> .....	53
4.1.1 Viscosidad.....	53
4.1.2 Caracterización óptica de la solución precursora .....	55
4.2 Caracterización de las películas de TiO <sub>2</sub> .....	56
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	56
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	60
4.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica .....	66
4.2.4 Espectroscopía UV-Visible .....	71
4.2.5 Caracterización eléctrica .....	81
4.2.6 Actividad Fotocatalítica .....	82

### **5. CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

CONCLUSIONES.....	83
RECOMENDACIONES .....	86
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>87</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Investigaciones de síntesis de Películas delgadas $\text{TiO}_2$ depositadas por rocío pirolítico.....	7
Tabla 2.2 Propiedades de las distintas estructuras cristalinas del $\text{TiO}_2$ .....	19
Tabla 4.1 Proporciones de precursor, agente estabilizante y solvente .....	53
Tabla 4.2 Función de trabajo para las películas de $\text{TiO}_2$ .....	69
Tabla 4.3 Anchos de banda, espesores y % Transmitancia promedio (UV-Vis) de películas delgadas de $\text{TiO}_2$ .....	80
Tabla 4.4 Resultados de Resistencia de hoja y conductividad para películas de $\text{TiO}_2$ .....	81



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 Configuración de las estructuras cristalinas a) anatasa b) Rutilo c) Brookita.....	16
Fig. 2.2 Estructura de bandas y posición de la Energía de fermi ( $E_F$ ) en materiales semiconductores.....	17
Fig. 2.3 Potencial redox de los pares $e^-/h^+$ y valores de $E_g$ de varios semiconductores .....	18
Fig. 2.4 Imagen de la estructura del TiIP .....	20
Fig. 2.5 Esquema de complejación del alcóxido de titanio con el ligando AcacH .....	22
Fig. 2.6 Esquema de complejación del TiIP con el ligando acetato.....	22
Fig. 2.7 Imagen de la estructura de la AcacH .....	23
Fig. 2.8 Imagen de la estructura del EAcAc .....	23
Fig. 2.9 Procesos químicos de deposición de capas delgadas .....	24
Fig. 2.10 Modelo básico de funcionamiento del rocío pirolítico .....	24
Fig. 2.11 Geometría de difracción de rayos X en incidencia rasante $\theta$ .....	27
Fig. 2.12. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	29
Fig. 2.13 Esquema de las señales generadas por microscopía electrónica de barrido.....	30
Fig. 2.14. Esquema de inclinación del detector del SEM .....	31
Fig. 2.15. Esquema de un microscopio de fuerza atómica .....	32
Fig. 2.16 Modos básicos topográficos de AFM.....	33
Fig. 2.17 Determinación de $E_g$ por el método de extrapolación para películas de $TiO_2$ ....	36
Fig. 2.18 Representación de los diagramas de banda de los a) conductores b) semiconductores y c) aislantes.....	36
Fig. 2.19 Diagrama del método de las cuatro puntas en un volumen semi-infinito.....	37
Fig. 2.20 Representación esquemática del proceso de fotocátalisis heterogénea en una partícula de $TiO_2$ .....	39
Fig. 2.21 Esquema de activación de una partícula semiconductor en un proceso fotocatalítico.....	40
Fig. 3.1 Preparación de la solución precursora de $TiO_2$ .....	43
Fig. 3.2 Espectrofotómetro UV-Vis. SHIMADZU UV-PRO180.....	44
Fig. 3.3 Equipo de rocío pirolítico utilizado para la deposición de las películas delgadas de $TiO_2$ .....	45
Fig.3.4 Horno y controlador de temperatura utilizados para el recocido de las películas delgadas de $TiO_2$ .....	45
Fig. 3.5. Difractómetro Panalytical X'Pert PRO-THETA/theta.....	46
Fig. 3.6 Microscopio electrónico de barrido modelo ZEISS EVO 40 VP y cobertor iónico ANATECH modelo HUMMER VI-A SPUTTERING SYSTEM.....	47
Fig. 3.7 Microscopio modelo JEOL-JSM 6490LV y cobertor iónico Denton Vacuum modelo Dek IV SPUTTERING SYSTEM.....	48

Fig. 3.8 Microscopio de Fuerza atómica Oxford. MFP-3D Infinity.....	49
Fig. 3.9 Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 300.....	50
Fig. 3.10 Fuente Keithley 4200SCS con cabeza de 4 puntas colineales. ....	51
Fig. 3.11 Análisis de Cr(VI) por Espectroscopía UV- visible.....	52
Fig. 4.1 Gráfico de viscosidad de las soluciones precursoras con respecto al período de envejecimiento.....	54
Fig. 4.2 Espectros de absorbancia de la solución TiO <sub>2</sub> -SD a diferentes períodos de envejecimiento.....	55
Fig. 4.3 Espectros de absorbancia de las soluciones de TiO <sub>2</sub> con adición a 24 horas de envejecimiento.....	56
Fig. 4.4 Difractograma de la película TiO <sub>2</sub> -SD-450 °C 10 rociados.....	57
Fig. 4.5 Difractograma de la película TiO <sub>2</sub> -SD-450 °C 50 rociados .....	58
Fig. 4.6 Difractograma de la película TiO <sub>2</sub> -SD-450 °C 100 rociados .....	58
Fig. 4.7 Difractograma de la película TiO <sub>2</sub> -SD 600 °C.....	59
Fig. 4.8 Difractograma de la película TiO <sub>2</sub> -A-600°C.....	59
Fig. 4.9 Imagen SEM transversal de la película de TiO <sub>2</sub> E-450°C.....	60
Fig. 4.10 Imagen SEM TiO <sub>2</sub> SD-450°C .....	61
Fig. 4.11 Imagen SEM TiO <sub>2</sub> -E 450°C.....	61
Fig. 4.12 Imagen SEM TiO <sub>2</sub> SD- 600°C .....	62
Fig. 4.13 TiO <sub>2</sub> -E 600°C.....	63
Fig. 4.14 TiO <sub>2</sub> -A 600°C.....	64
Fig. 4.15 Análisis EDS para las películas TiO <sub>2</sub> .....	65
Fig. 4.16 Imagen AFM TiO <sub>2</sub> -SD-600°C.....	66
Fig. 4.17 Imagen AFM TiO <sub>2</sub> -A-600°C .....	67
Fig. 4.18 Imagen AFM TiO <sub>2</sub> -E-600°C .....	67
Fig. 4.19 Perfiles de rugosidad AFM para las películas de TiO <sub>2</sub> -600 .....	68
Fig. 4.20 Potencial de superficie para TiO <sub>2</sub> -E 600°C .....	70
Fig. 4.21 Potencial de superficie para TiO <sub>2</sub> -A 600°C.....	70
Fig. 4.22 Potencial de superficie para TiO <sub>2</sub> -SD 600°C....	70
Fig. 4.23 Transmitancia de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> SD-450°C con diferentes períodos de envejecimiento de la solución precursora.....	71
Fig. 4.24 Transmitancia de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> recocidas a 600°C.....	72
Fig. 4.25 Ajuste de la Transmitancia de las películas TiO <sub>2</sub> con el vidrio .....	74
Fig. 4.26 Índice de refracción para las películas TiO <sub>2</sub> -600.....	75
Fig. 4.27 Coeficiente de extinción para las películas TiO <sub>2</sub> -600.....	75
Fig. 4.28 Conductividad de las películas TiO <sub>2</sub> -600.....	76
Fig. 4.29 Determinación de E <sub>g</sub> TiO <sub>2</sub> SD-450°C .....	77
Fig. 4.30 Determinación de E <sub>g</sub> TiO <sub>2</sub> -E-450°C.....	78
Fig. 4.31 Determinación de E <sub>g</sub> TiO <sub>2</sub> E-600°C.....	78

Fig. 4.32 Determinación de $E_g$ $\text{TiO}_2$ -A $600^\circ\text{C}$ .....	79
Fig. 4.33 Determinación de $E_g$ $\text{TiO}_2$ SD- $600^\circ\text{C}$ .....	79

# Resumen

Se depositaron películas delgadas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) sobre sustratos de vidrio a  $250^\circ\text{C}$  usando la técnica de rocío pirolítico. Se utilizó el método de precipitación controlada con una solución de isopropóxido de titanio e isopropanol envejecida por 24 horas. Las películas obtenidas fueron recocidas posteriormente a  $450^\circ\text{C}$  y a  $600^\circ\text{C}$  por un período de 30 minutos.

Las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron caracterizadas estructuralmente utilizando difracción de rayos X (Bragg-Brentano y de haz rasante incidente) obteniéndose una estructura amorfa.

Con la caracterización morfológica por SEM se observó que las películas no fueron homogéneas y se observó diferentes distribuciones de grano, además de marcada porosidad en las películas recocidas a  $450^\circ\text{C}$ . Con AFM se obtuvieron valores de rugosidad que variaron de forma general desde 285.8 nm hasta 63.6 nm. La función de trabajo de las películas obtenidas coincidió con los valores reportados para el  $\text{TiO}_2$ .

La caracterización óptica por UV-visible reveló que las películas de  $\text{TiO}_2$  son transparentes, con valores de ancho de banda prohibida cercanos a la de la fase anatasa ( $\sim 3.2$  eV). Los espesores de las películas aumentaron y los valores de las constantes ópticas mejoraron con la adición de un agente estabilizante.

La resistividad eléctrica de las películas de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $600^\circ\text{C}$  disminuyó con la adición de un agente estabilizante.

Se evaluó de forma preliminar, la capacidad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  para remover cromo (VI) bajo luz UV sometiendo las películas estudiadas a una solución de cromo de bajo rango e irradiadas con luz UV por un período de una hora. Los resultados revelaron que las películas de  $\text{TiO}_2$  con agente estabilizante no presentaron actividad fotocatalítica en estas condiciones, mientras que las películas sin agente estabilizante y recocidas a  $450^\circ\text{C}$  mostraron baja adsorción de Cr (VI).

# Summary

Thin films of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) were deposited on glass substrates at  $250^\circ\text{C}$  using the pyrolytic spray technique. The controlled precipitation method was used with a solution of titanium isopropoxide and isopropanol aged for 24 hours. The films obtained were subsequently annealed at  $450^\circ\text{C}$  and at  $600^\circ\text{C}$  for a period of 30 minutes.

The  $\text{TiO}_2$  films were structurally characterized using X-ray diffraction (Bragg-Brentano and incident gradation beam) obtaining an amorphous structure.

With the morphological characterization by SEM, it was observed that the films were not homogeneous and different grain distributions were observed, as well as marked porosity in the films annealed at  $450^\circ\text{C}$ . With AFM, roughness values were obtained that varied in a general way from 285.8 nm to 63.6 nm. The work function of the films obtained coincided with the values reported for  $\text{TiO}_2$ .

The optical characterization by UV-visible revealed that the  $\text{TiO}_2$  films are transparent, with values of band gap are close to that of the anatase phase ( $\approx 3.2\text{ eV}$ ). The thicknesses of the films increased, and the values of the optical constants improved with the addition of a stabilizing agent.

The electrical resistivity of the  $\text{TiO}_2$  films annealed at  $600^\circ\text{C}$  decreased with the addition of a stabilizing agent.

The photocatalytic capacity of the  $\text{TiO}_2$  films to remove chromium (VI) under UV light was preliminarily evaluated by subjecting the studied films to a low-range chromium solution and irradiated with UV light for a period of one hour. The results revealed that  $\text{TiO}_2$  films with stabilizing agent showed no photocatalytic activity under these conditions, while films without stabilizing agent and annealed at  $450^\circ\text{C}$  showed low adsorption of Cr (VI).

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

Esta investigación consta de 5 capítulos. En este primer capítulo, se presenta la justificación del proyecto de investigación y la información más relevante sobre películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , y sus aplicaciones. El capítulo finaliza con el planteamiento de la hipótesis y los objetivos de esta investigación.

## **1.1 Películas delgadas de $\text{TiO}_2$**

Existe una amplia variedad de materiales semiconductores que son utilizados frecuentemente en el desarrollo de nuevas tecnologías, sobre todo para almacenar energía entre los que cabe destacar:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{WS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ . Estos materiales son económicos y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ), lo cual incrementa el interés en su aprovechamiento de la luz solar (Ríos E., 2013).

De toda esta gama de materiales semiconductores, es de nuestro interés el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), debido a que es un material ampliamente utilizado y uno de los óxidos metálicos más estudiados por sus inigualables propiedades fisicoquímicas que lo hacen candidato a múltiples aplicaciones en diversos campos de la industria (Mazur M., 2017). La síntesis de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se ha estudiado por más de 50 años (Harvey W. et.al., 1964), sin embargo; no deja de ser innovadora, versátil y aún se desconoce todo su potencial.

Algunas propiedades de las películas de  $\text{TiO}_2$ , como su alta transparencia en el rango de longitud de onda visible, y adecuado valor de energía de banda, 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo, le concede variadas aplicaciones como recubrimientos (ópticos, protector de superficies), en filtros ambientales y en fotocátalisis, entre tantas otras aplicaciones (Hussein S., 2013; Pérez E. et.al., 2015; Agudelo L. et.al., 2014; Sauthier G. 2012; Ochoa Y. et.al., 2010; Mendoza D. et.al., 2004). Además, exhibe una alta resistividad eléctrica a temperatura ambiente lo que le confiere aplicaciones para mejorar el desempeño

del SiO<sub>2</sub> en la puerta de transistores, como capa antirreflexiva y como capa absorbente en celdas solares (Parejo P., 2018; Manoharam C. et.al., 2016; Muaz A. et.al., 2015; Huerta F., 2014).

En esta investigación, las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> fueron depositadas por rocío pirolítico. Esta técnica es relativamente económica en comparación con otras técnicas de deposición, especialmente en lo referente al equipo requerido, y no se necesitan reactivos químicos o soluciones de alta pureza. Además, ha sido empleada por mucho tiempo en la industria del vidrio y en la generación de celdas solares (Filipovic & Steinhaur, 2013), ya que permite la producción de capas delgadas y gruesas, revestimientos cerámicos y polvos, incluso puede ser usada para la producción de películas multicapas (Miranda H. et.al., 2016).

En este trabajo se presentan los esfuerzos realizados en Panamá en la preparación de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), depositadas por rocío pirolítico, controlando variables críticas como la concentración, tiempo de envejecimiento de la solución precursora y la adición de agentes estabilizantes, con el propósito de comprender su comportamiento.

## **1.2 Hipótesis**

Es posible depositar películas delgadas transparentes de TiO<sub>2</sub> por rocío pirolítico y modificar sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas variando las condiciones de síntesis: concentración de la solución precursora, temperatura de recocido y adición de un agente estabilizante.

## **1.3 Objetivos:**

### **1.3.1 General**

- Sintetizar películas delgadas transparentes de TiO<sub>2</sub>, depositadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de rocío pirolítico.



### **1.3.2 Específicos**

- Caracterizar mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía ultravioleta-visible las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas.
  
- Evaluar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , para estudiar posibles aplicaciones potenciales.

# **CAPÍTULO 2**

## **MARCO TEÓRICO**

En este capítulo se aborda de forma general, el desarrollo de películas delgadas y las propiedades fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$ . Se incluye todas las generalidades de la técnica de rocío pirolítico, utilizada para la deposición de las películas. El capítulo finaliza con la fundamentación teórica de las técnicas utilizadas para caracterizar las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas.

## 2.1 Antecedentes

Desde hace muchos años se han utilizado películas delgadas metálicas como recubrimientos protectores de metales (Martínez L., 2005) y para recubrir botellas de vidrio, con el fin de reducir ralladuras, abrasión y aumentar la lubricidad. Además de sus propiedades mecánicas o de fines estéticos, las películas delgadas también pueden tener propiedades aislantes, semiconductoras, ópticas o magnéticas (Reyes A. 2015).

El uso de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , en particular, es de gran interés para la Ciencia de los Materiales, en áreas como: recubrimientos ópticos para reducir la cantidad de luz reflejada y para proteger la superficie del lente (Kleiman A. 2011). También, en electrodos de celdas solares basadas en  $\text{TiO}_2$  (Quiñones C. et.al., 2012), en recubrimientos de superficies auto limpiantes debido a su comportamiento hidrofílico y antimicrobiano (Oja A. et.al., 2009; Ochoa Y. et.al., 2010, Hussein S., et.al., 2013, Uzum K. et.al., 2017), en filtros ambientales (Nevárez M. et.al., 2017), y la aplicación del  $\text{TiO}_2$  por excelencia es la fotocatalisis heterogénea, la cual es de amplio estudio (Agudelo L. et.al., 2014; Fazli F. et.al., 2015; Padrón K. et.al., 2016; Hayder Adawiya J. et.al., 2017; 2017; Thilini I. et.al., 2017 y Zaky K. 2017). La utilidad de la película dependerá de ciertas características como la estabilidad química en el entorno en el que será utilizada, (pH, temperatura, presión, humedad, etc.); deben tener buena adherencia al sustrato para evitar daño al recubrimiento, tener un espesor uniforme, ser químicamente pura o tener una composición química controlada con baja densidad de imperfecciones.

A medida que avanza la utilización de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , los requerimientos para una determinada aplicación cambian y se hacen más exigentes. Hasta ahora, no existe una técnica que brinde toda la información necesaria para una determinada aplicación de las

películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , por lo que se utilizan varias en conjunto para obtener la mayor información posible.

Al preparar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se utilizan precursores orgánicos como: isopropóxido de titanio (TiIP), tetrabutóxido de titanio (TBT), polvos Degussa p25 y agentes estabilizantes como: acetilacetona (AcacH), etilacetoacetato (EAcAc), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), metilacetoacetato (MAcAc), dietalonamina (DEA), polietilenglicol (PEG), etc. (Juma A. et.al, 2015) para mejorar el proceso de deposición, y así obtener una deposición más homogénea (Mosquera E. et.al, 2015).

**Tabla 2.1. Investigaciones de síntesis de Películas delgadas  $\text{TiO}_2$  depositadas por rocío pirolítico**

Sustrato	Precursor	Agente estabilizante	Temp. (°C) Deposic.	Temp. (°C) Recocido	Propiedades	Ref.
Vidrio	$\text{Ti}(\text{AcacH})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AcacH	350-475	500	Estudiar Propiedades ópticas y estructurales	Manoharam C. et.al, 2012
Vidrio	$\text{Ti}(\text{AcacH})/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	AcacH	100-400 y 450	450	Estudiar efecto de la Temperatura	Ayieko C. et.al, 2012
Vidrio	$\text{Ti}(\text{AcacH})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AcacH	500	500 5h	Estudiar Propiedades ópticas y estructurales	Panneerdos J. et.al, 2014
Vidrio	$\text{Ti}(\text{AcacH})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AcacH	450	700-800 y 950	Estudiar Propiedades ópticas y estructurales	Juma A. et.al, 2015
Quarzo	$\text{TiO}_2$ P25/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AcacH	450	500 y 1200	Estudiar Propiedades electrónicas, fotovoltaicas y fotocatalíticas	Juma A. et.al, 2016
FTO: $\text{SnO}_2$	$\text{TiCl}_4/\text{HAuCl}_4$	Sin estabiliz.	150	300-600-700 y 1000	Estudiar eficiencia como fotoelectrodo en DSSC	Fazli. et.al, 2016
Soda lime	$\text{Ti}(\text{AcacH})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AcacH	450	700-950 30 min	Estudiar el exceso de estabilizante	Oja I. et.al, 2016
Quarzo	$\text{Ti}(\text{AcacH})/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{TiCl}_4/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	AcacH	400	500	Estudiar el efecto del precursor	Kaneko K. et.al, 2018

La preparación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se logra por diversos procesos de síntesis, como los reportados por Montenegro A. et.al., 2008 y Ochoa Y. et al., 2010; quienes utilizaron el método Pechini o de precipitación controlada (utilizada en esta investigación), para sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . También se ha utilizado la síntesis hidrotérmica para obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , (Venkatachalam S. et.al., 2013; Sharipac N. et.al., 2014 y Soon Jin et.al., 2014) y sol gel porque permite variar condiciones como precursor, solvente, sustrato, agente estabilizante además variar la relación de precursor, solvente y agua. A continuación, se resume en la Tabla 2.1, algunas investigaciones de síntesis de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por la técnica de rocío pirolítico.

Resulta interesante estudiar cómo influye el método de preparación sobre el comportamiento reológico de soluciones de  $\text{TiO}_2$  en la preparación de las películas. Se han reportado estudios sobre películas de  $\text{TiO}_2$  utilizando tetrabutoóxido de titanio (TBT) en alcohol etílico complejadas con acetilacetona (AcacH) mediante el método sol gel (Guzmán A. et.al., 2007 y Ochoa Y. et.al., 2010). Por otra parte, Juma A. et.al., 2015, también reportaron información de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  a partir de isopropóxido de titanio (IV) complejadas con AcacH, utilizando rocío pirolítico. Algunos autores han estudiado el efecto del etilacetoacetato (EAcAc) sobre las propiedades del  $\text{TiO}_2$  depositado sobre fibras o acero (Zhang Q. et.al., 2016, Alí S. et.al., 2011). Sin embargo, no existen hasta el momento, estudios sobre películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio a base de isopropóxido de titanio estabilizadas con etilacetoacetato (EAcAc) y depositadas por rocío pirolítico.

Entre los métodos de deposición de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se pueden mencionar: deposición física de vapor asistido por plasma (DFVAP), arco catódico pulsado (ACP), pulverización magnética pulsada, rocío pirolítico, entre otros (Ayieko C.O. et.al., 2012; Bartic M. et.al., 2013; Agudelo L. et.al., 2014; Manoharam C. et.al., 2016; Polivtseva S. et.al., 2014; Patil G. et.al., 2012; Rozati S. et.al., 2011; Oja A. et.al., 2009; Mazur et.al., 2017; Uzum K. et.al., 2017).

En esta investigación se utilizó la técnica de rocío pirolítico como técnica de deposición, porque es versátil y fundamentalmente, porque es de bajo costo (Manoharam C. et.al., 2016; Polivtseva S. et.al., 2014; Patil G. et.al., 2012; Rozati, et.al., 2011; Oja A. et.al., 2009). Con

esta técnica, se aplica un tratamiento térmico final (recocido), para reducir la fracción orgánica derivada de los componentes utilizados y promover la formación de fases cristalinas (Oja A., et.al., 2009; Ochoa, et.al., 2010; Juma A. et.al., 2015). El tiempo y temperatura de recocido puede variar según las características que se requieran obtener de las películas a depositar.

La caracterización de las películas de  $\text{TiO}_2$  es importante para conocer las propiedades fisicoquímicas de las películas obtenidas. La caracterización estructural de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  es fundamental, y usualmente se determina por difracción de rayos X.

Algunos autores han determinado que, a una temperatura de recocido de  $800^\circ\text{C}$  existe una mezcla de las fases anatasa y rutilo, (Escobar L. et.al., 2008; Fazli F. et.al., 2016), mientras que otras investigaciones reportan que se obtiene rutilo a  $1000^\circ\text{C}$  (Hayder Adawiya J. et.al., 2017 y Zaky S. et.al., 2017). Otros autores, observaron por DRX una estructura amorfa correspondiente a la fase anatasa en muestras obtenidas a temperaturas de recocido de  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  (Bartic M. et.al., 2013; y Flavia A. et.al., 2017). Por lo que se ha identificado a este rango de temperatura como el de estabilidad termodinámica (Viana, M. et.al., 2013).

Para obtener información referente a la morfología de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , se hace uso de técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM). Juma A. et.al., 2016; han reportado imágenes de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  con una estructura más uniforme y homogénea para películas dopadas con respecto a la muestra de  $\text{TiO}_2$  sin dopar. Otros autores han reportado una relación entre la forma, tamaño y aglomeración de granos con la temperatura de recocido (Hayder Adawiya J. et.al., 2017). También se ha reportado la presencia de granos y huecos, con variación de tamaño al aumentar la temperatura de recocido (Manoharam C. et.al., 2016).

Por AFM, se puede estimar la forma de los granos, hacer estimaciones de tamaños de capa y determinar la rugosidad de la película (Qi Hao et.al., 2018; Hayder Adawiya J. et.al., 2017; Oja I. et.al., 2009). Con el modo secundario de potencial de superficie se pueden determinar los cambios en la función de trabajo para determinar si coincide con el intervalo de banda de  $\text{TiO}_2$  debido a los estados disponibles de superficie por vacantes de oxígeno (Smith G., et.al., 2013; Kashiwaya S. et.al., 2018).

Para la determinación del espesor de la película, generalmente se utiliza la técnica de elipsometría (Bartic M. et.al., 2013), aunque es común utilizar alguna otra técnica menos invasiva para no perjudicar la muestra, tal como se realiza con estimaciones por modelado matemático (Parra R. et.al., 2018; Miranda H. et.al., 2016; Arias A., 2009). También se realiza con estimaciones por AFM (Díaz C. et.al., 2015) o estimaciones por SEM (Agudelo L. et.al., 2014; Bohórquez A. et.al., 2016 Reyes A., 2015).

En el estudio de las propiedades ópticas de las películas sintetizadas, se utilizan los espectros de absorción óptica (Galeano L. et.al., 2013; Padrón K. et.al., 2016). El conocimiento de las constantes ópticas ( $\eta$ ,  $\kappa$  y  $\alpha$ ) es importante para la aplicación práctica de las películas delgadas. La caracterización óptica de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  relaciona importantes propiedades físicas del material a estudiar.

El índice de refracción se obtiene generalmente con el método de Swanepoel's, el cual consiste en el ajuste mediante la simulación de las medidas experimentales de transmitancia espectral del material en función de la longitud de onda, para obtener las expresiones que permitan determinar el valor de las constantes ópticas del mismo, a saber, el índice de refracción ( $n$ ), coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), espesor de la muestra ( $d$ ) y ancho de banda ( $E_g$ ) (Swanepoel R. et.al., 1983, en Bartic M. et.al., 2013). La porosidad ( $p$ ) se estima mediante la relación de Lorens-Lorenz (Mezza P. et.al., 1999 en Bartic M. et.al., 2013). Dependiendo de la estructura y espesor de la película no siempre se obtienen franjas de interferencia. En estos casos los modelos matemáticos para estimar las constantes ópticas de las películas delgadas predicen el perfil de reflectancia, transmitancia o profundidad de absorción en función de la longitud de onda.

En cuanto al cálculo de ancho de banda prohibida, Nandang M, et.al., 2017, obtuvieron valores de  $E_g$  por UV-Vis, de 3.30 eV aproximadamente para películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , mientras que Manoharam C. et.al., 2012, reportaron valores de  $E_g$  de 2.1, 2.6, 3.28, 3.52 y 3.75 eV para temperaturas desde 375 hasta 475 °C. Utilizando la técnica de UV-visible, Hayder Adawiya J. et.al., 2017, obtuvieron valores de 3.75 eV a 400 °C y 3.54 eV a 600 °C para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , que no se modifica significativamente hasta 1000 °C (3.52 eV). Investigaciones realizadas por Ayieko C.O. et.al., 2012, reportaron valores de  $E_g$  en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  de 3.15 eV a 3.20 eV sobre FTO a 100 y a 200 °C; mientras que otras

realizadas por Bartic M. et.al., 2013; obtuvieron una reducción del  $E_g$  de 3.49 eV a 350°C hasta 3.36 eV a 600 °C para películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .

El conocimiento de las propiedades eléctricas del  $\text{TiO}_2$  es importante para considerar sus aplicaciones en algún tipo de dispositivo electrónico. La demanda existente de equipos electrónicos portátiles y con gran capacidad de almacenamiento con tendencia a la miniaturización ha originado el interés por investigar el comportamiento eléctrico de nuevos materiales. Además de conocer su comportamiento eléctrico a temperatura ambiente, es fundamental tener información sobre como varían sus propiedades eléctricas en función de la temperatura, lo que lleva al conocimiento de los mecanismos de transporte de carga que este pueda presentar en diferentes rangos de temperatura (Castañeda K. et.al., 2015). Anteriormente se han efectuado medidas eléctricas a películas de  $\text{TiO}_2$  a temperatura ambiente, (Yildiz A. et.al., 2008; Amir Rastar et.al., 2017), y a diferentes temperaturas de recocido, (Muaz A. et.al., 2015). Algunas mediciones se han realizado por el método de dos puntas, y otras, por el método de cuatro puntas (Bartic M. et.al., 2013; Mesa F. et.al., 2014). El comportamiento eléctrico de las películas de  $\text{TiO}_2$  es importante para desarrollar celdas solares de alto rendimiento con bajos costos de fabricación, además de reducir las principales pérdidas energéticas en una celda solar, que están dadas por la incapacidad de absorber fotones con energía menor que la de la banda de energía prohibida y la termalización (exceso de calor) de la energía del fotón que excede dicho salto energético (Huerta A.F., 2014).

En cuanto a la actividad fotocatalítica, las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  han sido ampliamente estudiadas (McCullagh C. et.al., 2007; Hayder Adawiya J. et.al., 2017; Hanaor D. et.al., 2011; Joshi K. et.al., 2011; Valencia S. et.al., 2010). Se ha reportado anteriormente que la fase anatasa es más activa foto-catalíticamente, pero que una mezcla de anatasa-rutilo es más eficiente en el proceso (Hayder Adawiya J. et.al., 2017).

Cabe resaltar que actualmente no existe un método establecido para estudiar el desempeño fotocatalítico de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  por lo cual se correlacionan sus propiedades fisicoquímicas con reacciones que nos puedan indicar si el desempeño puede ser beneficioso en ciertos casos, después de la exposición de la película delgada al medio de interés (Nevárez M. et.al., 2017; Joshi K. et.al., 2011).



En Panamá se han realizado algunas investigaciones en el campo de la síntesis de películas delgadas de óxidos metálicos:  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2/\text{FTO}$  (Ching E. et.al., 2016; Ching E. et.al., 2018; Miranda H. et.al., 2016). Se han preparado y caracterizado celdas de  $\text{SnO}_2$  para aplicaciones como sensores de gases (Rodríguez J. et.al., 2012); igualmente se ha estudiado la respuesta del óxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), para su utilización en ventanas inteligentes y filtros microondas a través de la introducción de nanopartículas metálicas en la matriz del  $\text{VO}_2$ , logrando obtener ambientes confortables y económicamente favorables (Santamaría M. 2012). A pesar de que se han desarrollado múltiples investigaciones sobre la síntesis de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en otros países, en Panamá esta es la primera investigación sobre este tema, con la particularidad que se incorpora en la solución precursora la adición de etilacetoacetato (EAcAc) como agente estabilizante, para la deposición de las películas sobre los vidrios por la técnica de rocío pirolítico.

## **2.2 Películas delgadas**

El desarrollo y avance tecnológico que experimenta la industria de la electrónica, energía, transporte, mecánica, óptica, etc., ha requerido de dispositivos tecnológicos avanzados, en cuya fabricación se emplean técnicas de síntesis que producen los elementos sólidos denominados películas delgadas, con espesores inferiores a una micra ( $1\ \mu\text{m}$ ). Por su naturaleza y fragilidad no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor espesor y distintas propiedades fisicoquímicas que denominamos sustratos, los cuales pueden alojar ya sea un sólo tipo de capas, es decir, como un recubrimiento, o alojar multicapas de manera estratificada, de uno o más componentes.

Se pueden elaborar películas delgadas con diversos materiales, incluidos metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas. Dependiendo de su aplicación la mayoría de las películas delgadas interactúan con ondas, en cuyo caso, su espesor debe ser del orden de la longitud de onda de la perturbación con la que interacciona. No obstante, además de estas características generales las películas delgadas podrían requerirse propiedades especiales para ciertas aplicaciones.

### 2.2.1 Crecimiento de Películas Delgadas

Existen fenómenos que afectan las estructuras de las películas delgadas y además se conocen ciertas tendencias en el comportamiento de los materiales en general, las que pueden ser comprendidas en términos de los procesos cinéticos que hacen evolucionar la estructura. La formación de un nuevo cristal desde una solución inicia por medio del proceso de nucleación. La nucleación es la serie de procesos atómicos o moleculares mediante los cuales átomos y moléculas de una fase reactiva se reacomodan en un grupo lo suficientemente grande para tener la propiedad de crecer irreversiblemente hasta un tamaño macroscópico. Este grupo se define como núcleo crítico. La nucleación puede ser homogénea, en ausencia de partículas externas o cristales en la solución, o heterogénea, en la presencia de partículas externas en la solución. Ambos tipos de nucleación son colectivos y se conocen como nucleación primaria. La nucleación secundaria toma lugar cuando es inducida por la presencia de cristales de la misma sustancia (Callister W., 2009). La sobresaturación, se refiere a la fuerza motriz que conduce a la nucleación o crecimiento del cristal y se define como la diferencia entre el potencial químico entre una molécula en la solución y una en la fase cristalina:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $\mu_s$  es el potencial químico de la molécula en la solución y  $\mu_c$  es el potencial químico de la molécula en el cristal. Según la termodinámica, la ecuación anterior puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $S$  es el grado de sobresaturación. Cuando  $\Delta\mu > 0$  se dice que la solución está sobresaturada, lo que indica que la nucleación y/o el crecimiento son posibles; en cambio cuando  $\Delta\mu < 0$  la disolución está por debajo de la saturación.

De acuerdo con la teoría de la nucleación, el trabajo necesario para formar una capa de moléculas es la diferencia entre la energía libre del sistema en sus estados final e inicial más un término relacionado con la formación de una superficie entre núcleo y solución. Asumiendo un núcleo esférico, esto puede ser expresado como:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + 4\pi r^2\sigma \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde  $r$  es el radio del núcleo y  $\sigma$  es la energía libre de superficie por unidad de área. Si cada molécula en el cristal ocupa un volumen  $V$ , entonces cada núcleo contiene  $(4/3)\pi r^3/V$  de volumen de moléculas.

De modo que:

$$\Delta G = -4/3\pi r^3 V \Delta\mu + 4\pi r^2\sigma \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde

$$r = 2\pi V k T \ln S \quad \text{Ec. 2.5}$$

De esta relación se puede observar que  $\Delta G$  disminuye (tal como lo hace  $r$ ) cuando la sobresaturación aumenta, lo que significa que hay una alta probabilidad de tener nucleación en un sistema dado, cuando la sobresaturación sea alta (Cubillas P., et.al., n.d.).

Durante el crecimiento del núcleo del cristal el estado que se obtiene no es necesariamente el más estable, ya que se determina cinéticamente. Si el crecimiento de la película es controlado (capa por capa) puede que la interacción entre el sustrato y la capa depositada sea más fuerte que entre átomos vecinos de la película, cada nueva capa empieza a crecer solo cuando la última ha sido completada (Arteaga A., 2014). En el caso que la interacción sea más fuerte entre átomos vecinos que la interacción con el sustrato se produce un crecimiento de islas (Lüth H. et.al., 2010)

## 2.3 Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

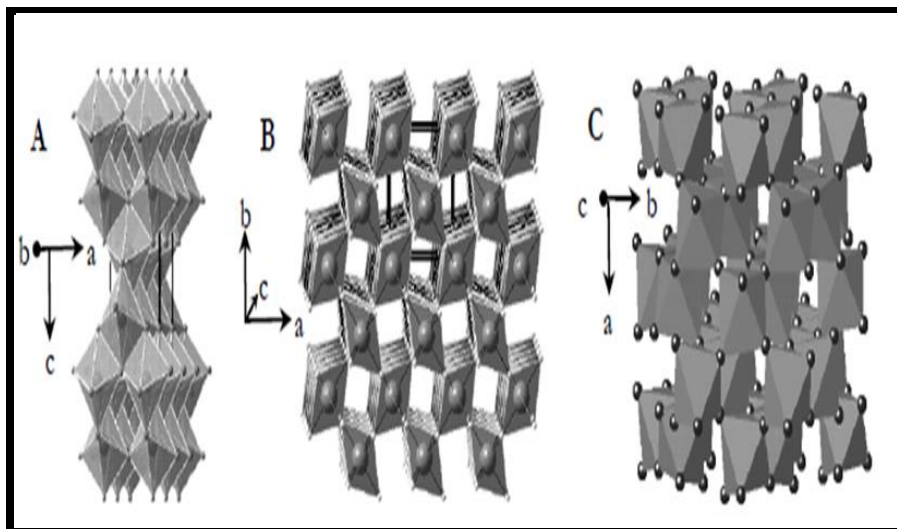
El TiO<sub>2</sub> es de gran interés tecnológico por sus numerosas aplicaciones, las más interesantes se deben a su carácter semiconductor que permite el aprovechamiento energético de la luz solar. Lo que fortalece los múltiples usos del TiO<sub>2</sub> y el interés en desarrollar sistemas a nanoescala con TiO<sub>2</sub>, además es un compuesto abundante en la corteza terrestre, lo que

permite disponer de este óxido a un precio moderado en comparación con otros óxidos metálicos (Quirós H. 2014). La toxicidad del  $\text{TiO}_2$  es muy reducida, convirtiéndose en un material seguro desde una perspectiva sanitaria, y su uso está autorizado por ejemplo en colorantes de productos de consumo humano (medicamentos, cosméticos, chicles, etc.). No obstante, la inhalación de partículas de pequeño tamaño ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) puede ser perjudicial y provocar lesiones pulmonares, en exposiciones prolongadas y altas concentraciones (Mosquera E. et.al., 2015).

### 2.3.1 Estructura Química del $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido de marcado carácter iónico, por lo que se puede considerar formado por iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . Existe en varias formas alotrópicas naturales: anatasa, rutilo, brookita,  $\text{TiO}_2$ -B y artificiales (Arconada N., 2012; Collado L., 2015). Desde un punto de vista estructural todas las fases están constituidas por octaedros  $(\text{TiO}_6)^{2-}$  ligeramente elongados que se unen compartiendo vértices o aristas. En el caso del rutilo, cada octaedro está rodeado de otros diez octaedros donde ocho de los cuales comparte vértices y con los otros dos, comparte aristas a lo largo del eje c de la estructura (Collado L., 2015), lo cual lo hace termodinámicamente más estable a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ , mientras que la anatasa está favorecida cinéticamente a temperaturas inferiores a  $600^\circ\text{C}$  (Mendoza D. et.al., 2004; Maimone et.al., 2014; Castañeda K. et.al., 2015). Las diferencias entre estas dos fases residen en la diferente disposición de los octaedros, tal como se observa en la (Fig. 2.1).

En el caso de la anatasa, cada unidad de  $\text{TiO}_6$  está conectada a ocho octaedros, cuatro de ellos conectados por los vértices y otros cuatro por las aristas. De esta forma, la anatasa posee distancias Ti-Ti más largas que el rutilo, mientras que las distancias Ti-O son más cortas (Arias A., 2009). Esto provoca que la fase anatasa sea ligeramente menos densa que la fase rutilo. En general, la anatasa es la fase más activa, presentando mejor eficiencia fotocatalítica (Quirós H., 2014).

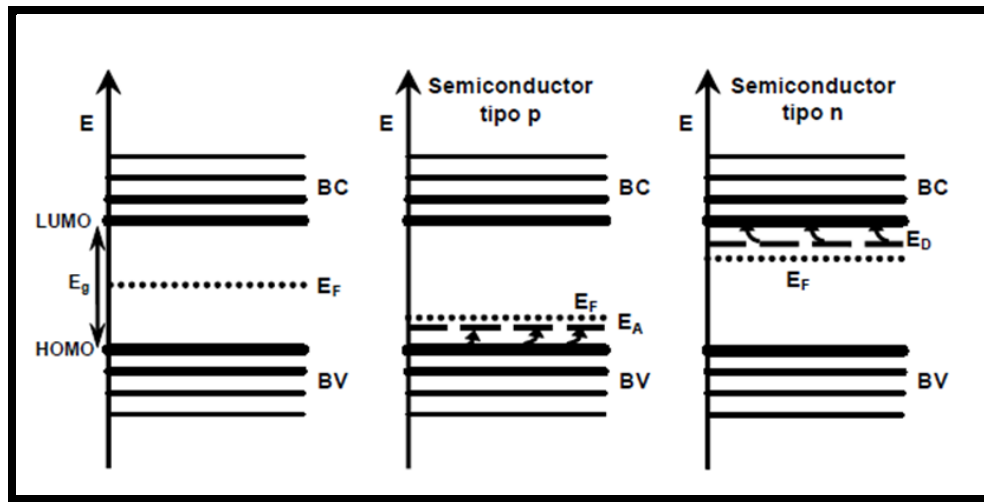


**Fig. 2.1 Configuración de las estructuras cristalinas A) anatasa B) Rutilo C) Brookita. (Landmann M. et.al., P. 2012)**

La estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  corresponde a un semiconductor tipo n, con una pequeña cantidad de vacantes de oxígeno que son compensadas por la presencia de centros de  $\text{Ti}^{4+}$ . Las bandas electrónicas del  $\text{TiO}_2$  están constituidas por niveles muy próximos entre sí, correspondientes a cada uno de los átomos del sólido, existiendo además entre ellas, separaciones energéticas para las que no hay estados electrónicos permitidos (Fig. 2.2). El salto de energía entre la banda de mayor energía ocupada por electrones (BV) y la de menor energía sin electrones (BC) da lugar al  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  (Valencia S. et.al., 2010).

De manera simplificada, se considera que la BV está formada por orbitales 2p del oxígeno y la BC por los niveles  $t_{2g}$  de los cationes  $\text{Ti}^{4+}$ . Estas bandas son esenciales para explicar muchas propiedades fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, el  $\text{TiO}_2$  ocupa una posición energética intermedia de los niveles electrónicos, dentro de los semiconductores de banda ancha. Esta característica hace que este material sea altamente efectivo en procesos de oxidación y de reducción; en particular, en su superficie puede tener lugar la oxidación de moléculas orgánicas y al mismo tiempo la reducción de  $\text{O}_2$  (Quiróz H. 2014).

El potencial químico de los electrones de valencia a temperatura de 0 K y en el estado fundamental se designa como Energía de Fermi ( $E_F$ ), nivel que constituye el umbral energético por encima del cual no existe ocupación electrónica. En el caso de los materiales conductores, el nivel de Fermi se sitúa dentro de la banda de conducción, mientras que en los semiconductores está localizado dentro de la banda de energía prohibida. (Pizarro P., 2005)



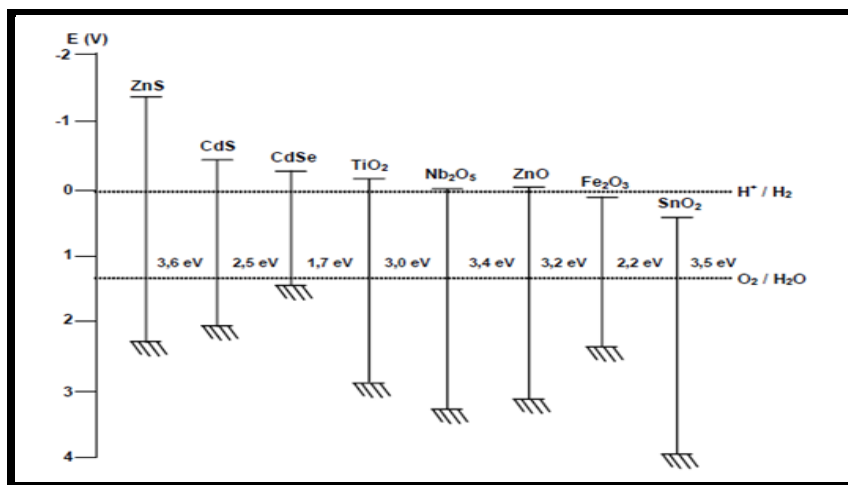
**Fig. 2.2 Estructura de bandas y posición de la Energía de Fermi ( $E_F$ ) en materiales semiconductores. (Pizarro P., 2005)**

La posición del nivel de Fermi puede ser desplazada a valores mayores o inferiores de energía mediante la sustitución de parte de los átomos del sólido por impurezas o bien por la presencia de defectos en el material, (Fig. 2.2). De este modo, los semiconductores tipo *p* contienen impurezas aceptoras de electrones que introducen estados localizados de energía  $E_A$  y provocan un descenso de  $E_F$ , el cual se sitúa en la proximidad de la banda de valencia (Pizarro P., 2005). La reducción de estas especies consume electrones de la banda de valencia conduciendo a un aumento de la densidad de huecos, que serán los portadores de carga mayoritarios. En los semiconductores tipo *n*, en cambio, las impurezas son dadoras de electrones situados en niveles energéticos  $E_D$ . Cuando los átomos de dichas impurezas se oxidan, transfieren electrones a la banda de conducción del semiconductor y  $E_F$  se desplaza a niveles energéticos superiores (Pizarro P., 2005).

A menudo, se encuentra que la composición de los óxidos semiconductores no es estequiométrica, sino que existen defectos por vacantes de oxígeno que resultan en la disminución de la carga del catión metálico para que el material quede compensado eléctricamente (Arias A., 2009).

En el caso del dióxido de titanio, su composición real es  $\text{TiO}_{2-x}$ , por lo que existen cationes  $\text{Ti}^{3+}$  que actúan como agentes reductores cediendo electrones a la banda de conducción, lo que le convierte en un semiconductor tipo *n*. Al entrar en contacto el semiconductor con la

solución a tratar, se establece un potencial en su superficie como consecuencia de la diferencia de cargas entre ambos lados de la interfase sólido-solución.



**Fig. 2.3 Potencial redox de los pares é-h y valores de  $E_g$  de varios semiconductores. (Pizarro P., 2005)**

Los óxidos metálicos generalmente son sensibles a los agentes reductores, entre los que se encuentran los electrones de la banda de conducción, que pueden disolverlos con la subsiguiente liberación de oxígeno. No obstante, en el caso del  $\text{TiO}_2$ , la presencia de agua, cuya oxidación por los huecos es de potencial más favorable, inhibe su disolución lo que le confiere una elevada estabilidad a la fotocorrosión, (Fig. 2.3).

A pesar de que la anchura de banda de energía prohibida no es la óptima para el aprovechamiento de la luz solar, la mayor resistencia del  $\text{TiO}_2$  a la corrosión foto inducida, unida a su bajo costo e inocuidad, hacen que este material sea el más idóneo para su aplicación en los procesos de depuración de corrientes contaminadas por fotocátalisis heterogénea (Leguizamón J., et.al., 2010).

Dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, aparecen las tres modificaciones cristalinas mencionadas anteriormente. (Fig. 2.2). De este modo, la anatasa y rutilo cristalizan en el sistema tetragonal mientras que la brookita lo hace en el rómbico (Arias A., 2009).

**Tabla 2.2 Propiedades de las distintas estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub> (Pizarro P. 2005)**

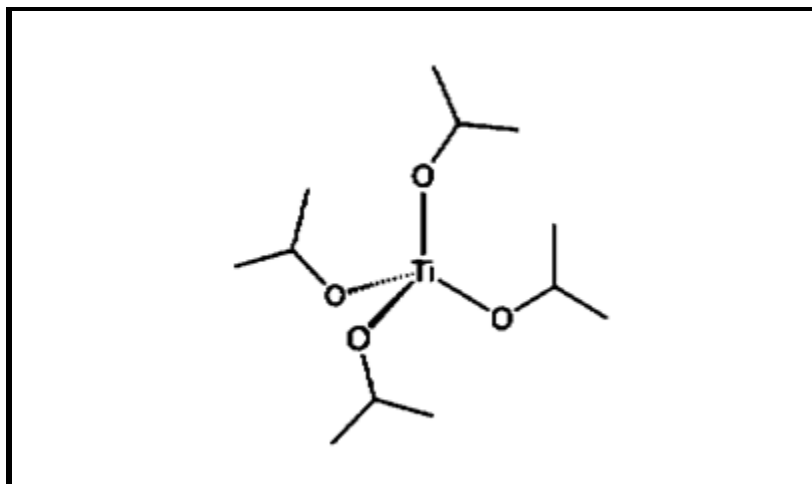
Fase cristalina	Sistema cristalino	Constantes de celda (nm)			Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	E <sub>G</sub> (eV)
		a	b	c		
Anatasa	Tetragonal	0,3785		0,9514	4,06	3,20
Rutilo	Tetragonal	0,4594		0,2958	4,21	3,03
Brookita	Rómbico	0,9184	0,5447	0,5145	4,13	

En la tabla 2.2 se resume los parámetros de celda característicos, así como la densidad y la energía de banda prohibida de cada una de las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Solución precursora de TiO<sub>2</sub>

El precursor utilizado fue tetraisopropóxido de titanio (TiIP), el cual es un compuesto químico organometálico formado por un átomo central de titanio rodeado de 4 átomos de oxígeno, que a su vez están unidos por cadenas de 3 carbonos (Fig. 2.4). Se encuentra en estado líquido a condiciones normales de temperatura y presión, tiene peso molecular de 283.92 g/mol.





**Fig. 2.4** Imagen de la estructura del TiIP (Arconada N. 2012)

Algunas de sus características fisicoquímicas son su punto de ebullición el cual se encuentra en el intervalo de 102-104°C. Su punto de congelación es de 14,8°C, y tiene índice de refracción de 1,46. Es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos y reacciona fácilmente con el agua.

Se han estudiado diversos precursores de  $\text{TiO}_2$  para elaborar compuestos nanoestructurados, ya sea en forma de polvos o soluciones de  $\text{TiO}_2$ . Las soluciones de  $\text{TiO}_2$  son ampliamente utilizadas en muchas ramas de la industria. Su estabilidad y comportamiento reológico son propiedades claves para el control de la elaboración del nanomaterial dependiendo de la aplicación deseada (Rodríguez J. et.al., 2003; Guzmán A. et.al., 2007; Ochoa Y. et.al., 2010 Mosquera E. et.al., 2015).

El comportamiento general (estabilidad, agregación de partículas e interacciones entre partículas) de la solución precursora se puede describir considerando las interacciones entre dos partículas como la suma de una fuerza atractiva (van der Waals) y repulsiva (electrostática), la cual surge de las cargas eléctricas sobre la superficie de las partículas (la doble capa eléctrica) y es directamente proporcional a la permitividad relativa del medio disolvente (Gossard A. et al., 2017). La estabilidad de la solución precursora puede ajustarse, al variar la concentración del soluto lo que nos permite obtener información de las propiedades que caracterizan el material (Gossard A. et al., 2017).

Por otro lado, el disolvente puede influir en la estabilidad de una solución. La necesidad de utilizar disolventes se debe a la inmiscibilidad del agua con los alcóxidos (Rodríguez J.

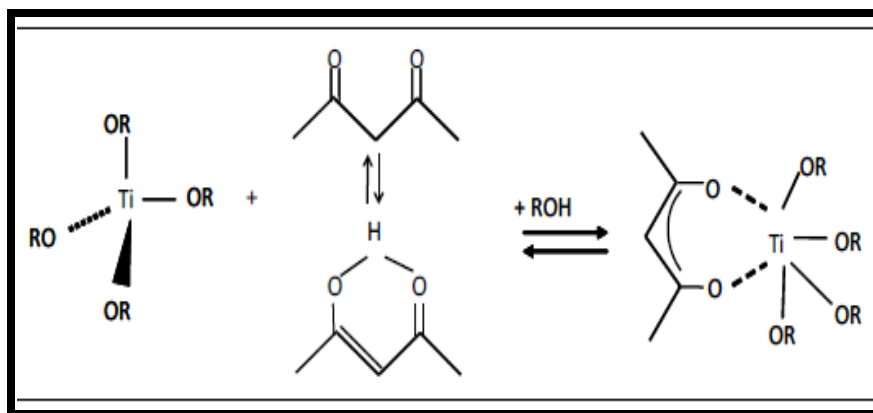
et.al., 2003). Los disolventes más utilizados son los alcoholes, (metanol, etanol o propanol), porque aumentan la solubilidad del medio y permite obtener soluciones homogéneas. Para evitar fenómenos de re-esterificación, es decir, reacciones parásitas que supongan un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal y modifiquen su velocidad, se utiliza el alcohol que genera la hidrólisis de los radicales orgánicos del alcóxido (Rodríguez J. et.al., 2003). La adición de acomplejantes, pueden estabilizar estéricamente la estructura cristalina de la película obtenida, donde el acomplejante favorece la estabilidad o la adherencia de la solución a un sustrato específico. De esta manera se puede predecir el comportamiento macroscópico del fluido al estudiar de manera indirecta su microestructura y evaluar el efecto de varios factores sobre dicha microestructura (Juma A. et.al., 2015; Padrón K. et.al., 2016).

Para algunas aplicaciones, puede ser necesaria una agregación controlada de partículas en el medio disolvente. Por lo tanto, se requiere que la solución precursora tenga una baja viscosidad y un rendimiento elevado, dependiendo del campo de aplicación, por ejemplo, en la producción de cerámica (Gossard A. et.al., 2017), en el recubrimiento o la descontaminación superficial usando fluidos complejos, (Castellani, R. et al., 2014) en los que se necesitan capas gruesas adheridas a las paredes.

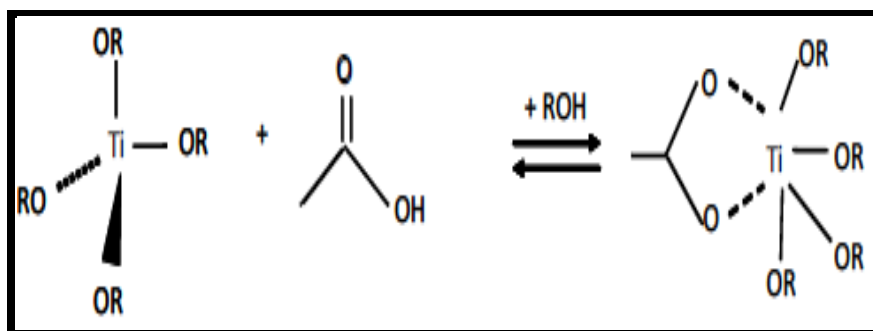
### **2.3.3 Agentes estabilizantes**

Con la finalidad de modificar la reactividad química del alcóxido de titanio y favorecer la homogeneidad, se adiciona un agente estabilizante que reaccione con el alcóxido a nivel molecular para producir nuevos precursores moleculares. Los alcóxidos menos electronegativos, se hidrolizan de manera preferencial mientras que los grupos acomplejantes, fuertemente ligados, son más difíciles de remover. En esta investigación se utilizó etilacetoacetato (EAcAc) en igual proporción con ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), los resultados de la caracterización de las películas fueron comparados con los de las películas adicionadas con acetilacetona (AcacH), en distintas relaciones molares complejante/TiIP.

Anteriormente se ha reportado una posible reacción de complejación del alcóxido de titanio con el ligando acetilacetona y el ligando acetato, (Fig. 2.5 y 2.6).



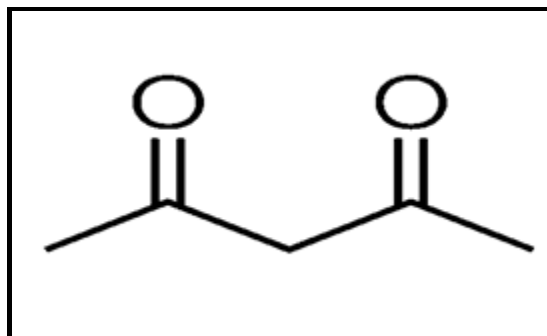
**Fig. 2.5.** Esquema de complejación del alcóxido de titanio con el ligando AcacH. (Arconada N., 2012)



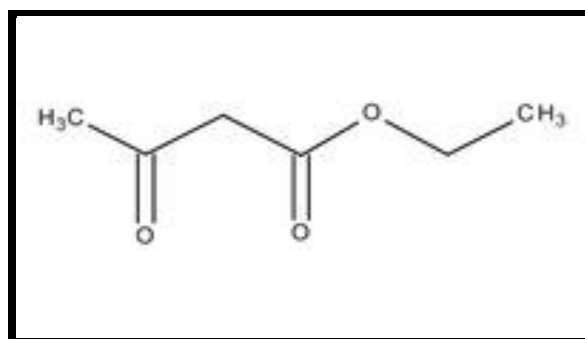
**Fig. 2.6.** Esquema de complejación del TiIP con el ligando acetato (Arconada N., 2012).

La AcacH (Fig. 2.7), también llamada 1,3-dicetona, es un ligando bidentado que se caracteriza por la acidez que presenta el hidrógeno de los  $\alpha$ -carbonos adyacentes a los grupos carbonilos. Además, en presencia de un metal puede perder un hidrógeno formando el anión acetilacetonato, un ligando quelato (bidentado) que puede formar complejos con metales a través de los oxígenos (Roberts J., Caserío M., 1964).

Sin embargo, el EAcAc (Fig. 2.8), es el más importante de los B-cetoácidos derivados y presenta ligandos fuertes y puede permitir la formación de  $\beta$ -dicetonas metálicas, compuestos que a través de un grupo hidroxilo podría favorecer la reacción con el alcóxido de titanio (Morrison R., Boyd R., 1959).



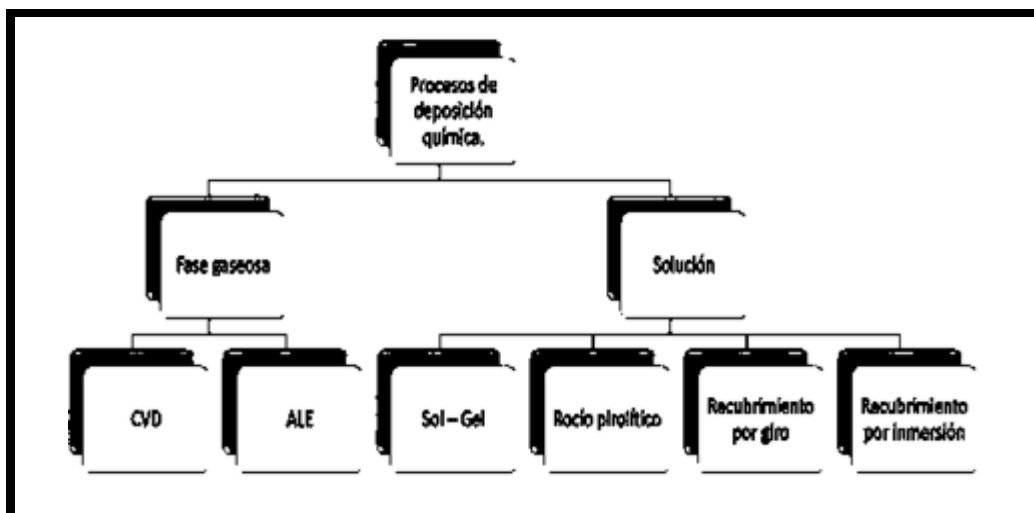
**Fig. 2.7** Imagen de la estructura de la AcacH (Roberts J., Caserío M. 1964).



**Fig. 2.8** Imagen de la estructura del EAcAc (Roberts J., Caserío M. 1964).

## 2.4 Técnicas de deposición de películas delgadas

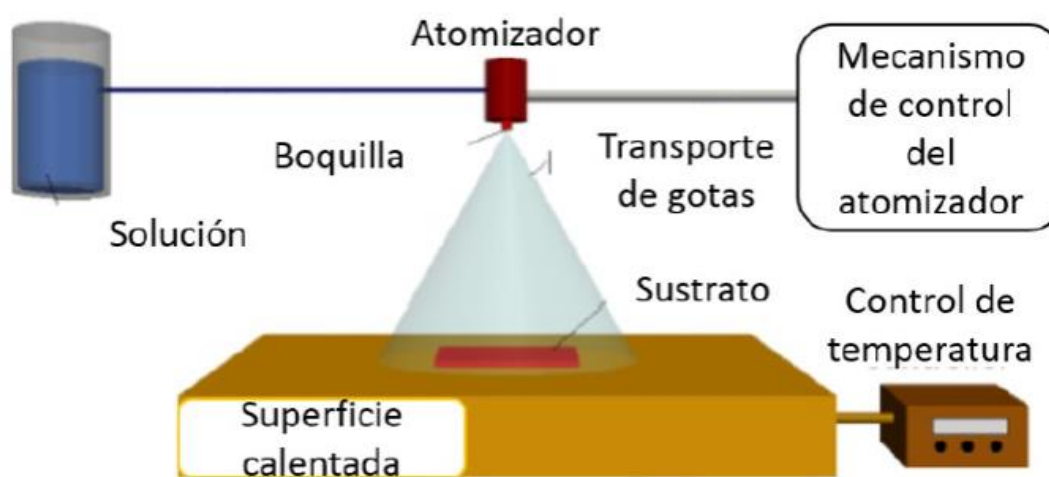
La deposición de nanomateriales por rocío pirolítico ha sido empleada para producir una gran cantidad de películas delgadas. Se pueden diferenciar dos grandes ramas dentro de la deposición de películas delgadas dependiendo de la naturaleza de los procesos utilizados; pueden ser químicos o físicos. Dentro de los procesos físicos se encuentran la deposición física de vapor (PVD), ablación láser, epitaxia de capa atómica (ALE) y la pulverización catódica. En los métodos químicos (Fig. 2.9), se encuentran los métodos de deposición de fase gaseosa y las técnicas de solución (Filipovic & Steinhaur, 2013).



**Fig. 2.9.** Procesos químicos de deposición de capas delgadas (Filipovic & Steinhaur, 2013).

### 2.4.1 Rocío Pirolítico

El equipo típico para el proceso consiste básicamente en un atomizador, la solución precursora, el plato calentador del sustrato, el cual consta con un controlador de temperatura, (Fig. 2.10). Los atomizadores usados, trabajan a flujo de gas, el cual puede ser aire también (Perednis y Gauckler, 2005).



**Fig. 2.10.** Modelo básico de funcionamiento del rocío pirolítico (Filipovic L. et.al., 2014).

Durante el proceso de deposición, el precursor es rociado en forma de aerosol hacia el sustrato de manera intermitente, ya que al caer una gota sobre el material se modifica su temperatura y se requiere de un periodo de tiempo para compensar dicha diferencia. Los componentes del precursor reaccionan para formar un nuevo compuesto químico en la superficie del sustrato y algunos productos resultantes son liberados al ambiente de trabajo (Kozhukharov S, y Tchaoushev S., 2012).

Un factor de gran importancia a considerar es precisamente la velocidad inicial de la gota, es decir, la velocidad a la que abandona el atomizador. Este factor tiene efectos directos sobre la velocidad a la que llega la gota a la superficie, el calentamiento de la gota por fricción y el tiempo que permanece la gota en movimiento (Kozhukharov S, y Tchaoushev S., 2012).

Los atomizadores generan variaciones en los resultados del tamaño de la gota, el rango de atomización y la velocidad inicial de la gota. Durante el viaje de las gotas, éstas experimentan cuatro fuerzas que modifican su trayectoria y características. Estas fuerzas son: la fuerza gravitacional, eléctrica, térmica y de Stokes (Kozhukharov S, y Tchaoushev S., 2012).

Las propiedades y características de la capa depositada dependen de la solución del precursor, tanto en su composición cualitativa como cuantitativa, del radio de rocío, la temperatura del sustrato, la atmósfera ambiental, el gas portador, el tamaño de la gota del rocío y el enfriamiento posterior a la aplicación del precursor. El espesor de la película se ve afectado por la distancia que existe entre la boquilla del atomizador y el sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la composición química del precursor y la cantidad de éste rociada al sustrato (Kaneko S. et.al., 2009; Quiñones C. 2012).

La formación de la capa depende de la evaporación del solvente al momento de que la gota rociada de precursor cae sobre la capa de sustrato. En teoría, el solvente se evapora y solo permanece el compuesto del precursor sobre el sustrato, permitiendo así una buena composición (Kaneko S. et.al., 2009).

La técnica de rocío pirolítico es atractiva por la gran cantidad de materiales que pueden ser depositados por esta técnica, por las variaciones que se pueden hacer en el proceso. Aunado a esto, el bajo costo y la facilidad de implementación, así como su aplicación en la fabricación de sensores resistivos de capa delgada, semejantes a las celdas de carga, con la

finalidad de poder generar dispositivos de tamaño reducido con grandes propiedades eléctricas.

Entre las principales ventajas del método de rocío pirolítico sobre otros métodos de deposición, se pueden mencionar su eficiencia económica, la obtención de películas delgadas con geometrías complejas, el recubrimiento de gran área de superficie de alta calidad y la facilidad de depositar revestimientos híbridos (mezclas de óxidos) de forma homogénea, además de que permite modificar parámetros tales como flujo de solución, tiempo de deposición, números de rociados o pulsos, temperatura del sustrato, etc., con la finalidad de garantizar obtener películas delgadas con las propiedades requeridas.

## **2.5 Caracterización de películas delgadas de $\text{TiO}_2$**

### **2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

Los rayos X con fines analíticos brindan información precisa sobre la estructura cristalina de las películas delgadas sintetizadas, estas características son identificables con un patrón de difracción, sin embargo, cuando los parámetros de red y estructuras cristalinas de las fases secundarias o terciarias son similares, se hace casi imposible diferenciar cuál es la contribución de cada una de las especies ya que sus patrones de difracción se posicionan muy cerca o en los mismos ángulos  $2\theta$  (Hurtado M., 2014).

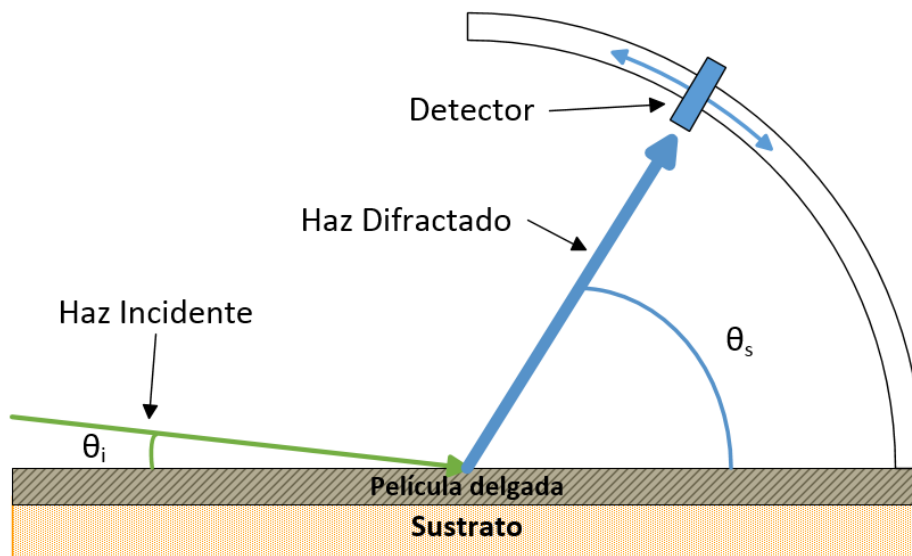
Algunas herramientas computacionales permiten simular los patrones de difracción de cada una de las especies que pueden formarse durante el proceso de síntesis y hacer una suma de señales para saber la contribución de una posible especie secundaria o terciaria en una mezcla de fases. Esta información es relevante para conocer si el material sintetizado presenta una fase o una mezcla de varias fases.

Cuando un haz de Rayos X pasa a través de la estructura periódica de un cristal los frentes de onda son difractados. Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera una huella dactilar del sólido ordenado. Una explicación geométrica de la difracción conduce a la formulación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ec. 2.12

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es un número entero, y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Cuando el material a caracterizar posee un espesor muy pequeño, es necesario minimizar el ángulo de penetración del haz en la muestra. Si la penetración del haz es mayor que el espesor del recubrimiento, el difractograma dará la información tanto del recubrimiento como del sustrato. La geometría convencional Bragg – Brentano para difracción de rayos X no es muy conveniente para el estudio de películas delgadas, esto debido a la pobre sensibilidad del instrumento con películas muy delgadas y al efecto de la interferencia del sustrato. Por lo que una configuración habitualmente empleada para películas delgadas es la llamada incidencia rasante, (Fig. 2.11). Esta configuración consiste en incidir un haz de rayos X con un ángulo  $\theta_i$  muy pequeño que se mantiene fijo mientras el detector barre en ángulos  $\theta_s$  del haz difractado. La configuración de incidencia rasante presenta dos ventajas. La primera es el aumento de la señal detectada puesto que, debido al bajo ángulo de incidencia, el volumen de la película que contribuye a la difracción es mayor. La otra ventaja es la disminución de la contribución del sustrato a la señal detectada cuando este es policristalino o amorfo, ya que el haz incidente ha sido ya absorbido considerablemente por la película (Arteaga A., 2014; Tolosa J. y Ortíz C., 2014).



**Figura 2.11. Geometría de difracción de rayos X en incidencia rasante  $\theta$  (Arteaga A., 2014).**



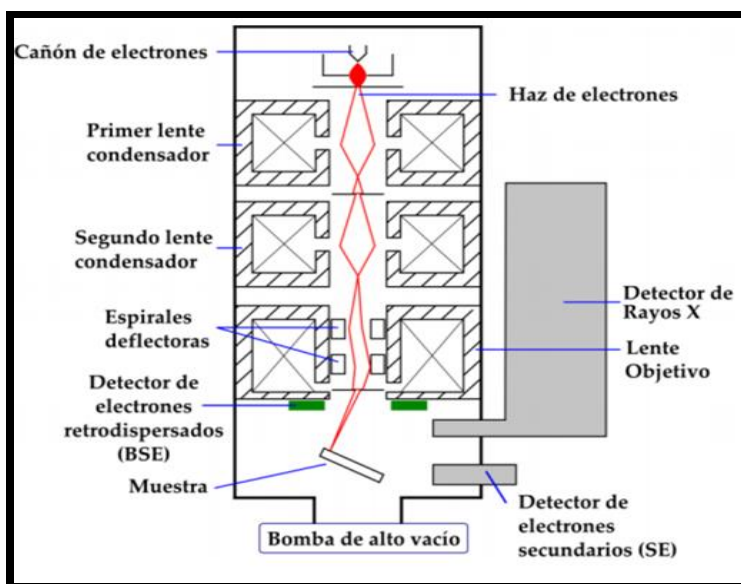
En el caso de los recubrimientos mesoestructurados, el contraste de densidades electrónicas está relacionado con la presencia de micelas orgánicas dentro de la red inorgánica y este contraste se acentúa cuando el estabilizante ha liberado las cavidades de los poros. Cuando los poros están repartidos de forma aleatoria en el recubrimiento, el haz de rayos X se difunde y no se obtiene ningún pico de difracción incumpliendo las condiciones de la Ley de Bragg (Hurtado M., 2014). La difracción de rayos X para caracterizar estructuralmente materiales en forma de película delgada tiene limitaciones, debido a que éstas pueden crecer preferencialmente a lo largo de un determinado plano, información que no es incluida en la base de datos PDF (powder diffraction files) ya que ésta incluye solo información de difractogramas realizados a muestras en polvo constituidas por granos orientados aleatoriamente (Hurtado M., 2014).

### **2.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) proporciona imágenes y datos fisicoquímicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgado haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que emiten señales y la transforman en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen. (Ipohorski M., Bozzano P., 2013) El principio operativo del SEM consta de una fuente de electrones (con un voltaje operativo entre 0,1 y 30 kV y lentes electromagnéticas para enfocar, sobre una muestra un haz de electrones muy concentrado (Fig. 2.12). Entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos fundamentales: los electrones secundarios y los electrones retro dispersados. Los dispositivos para generar el haz de electrones son generalmente de dos tipos: emisores termoiónicos o los cañones de emisión de campo. Los termoiónicos generan electrones de alta velocidad (y, por ende, alta energía) cuando se calienta un filamento metálico (generalmente tungsteno) o de un compuesto como LaB<sub>6</sub> si el sistema está en alto vacío.

En esta interacción haz-muestra, se desprenden electrones de la muestra (electrones secundarios) que son captados por detectores situados en la columna del microscopio. A

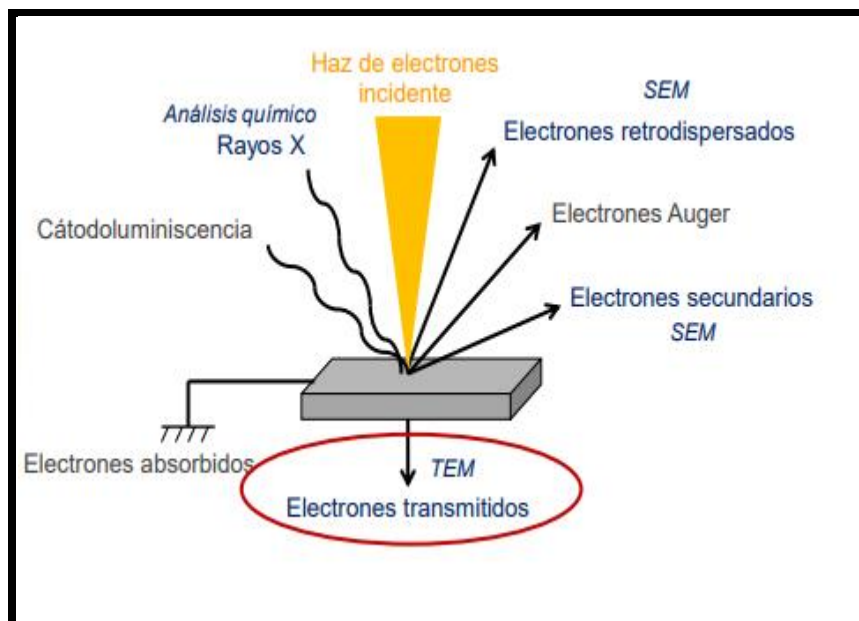
partir de la información proporcionada por estos detectores, el sistema de control del microscopio elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra. Normalmente para visualizar las muestras en SEM se puede trabajar a bajos kV, dependiendo de la muestra a observar. De igual forma, el equipo tiene la capacidad de realizar análisis químico semicuantitativo de la muestra si dispone de un detector de energía dispersiva (EDS) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis semicuantitativo (Ipohorski M., Bozzano P., 2013).



**Fig. 2.12. Esquema de un microscopio electrónico de barrido. (Clavijo J. 2013)**

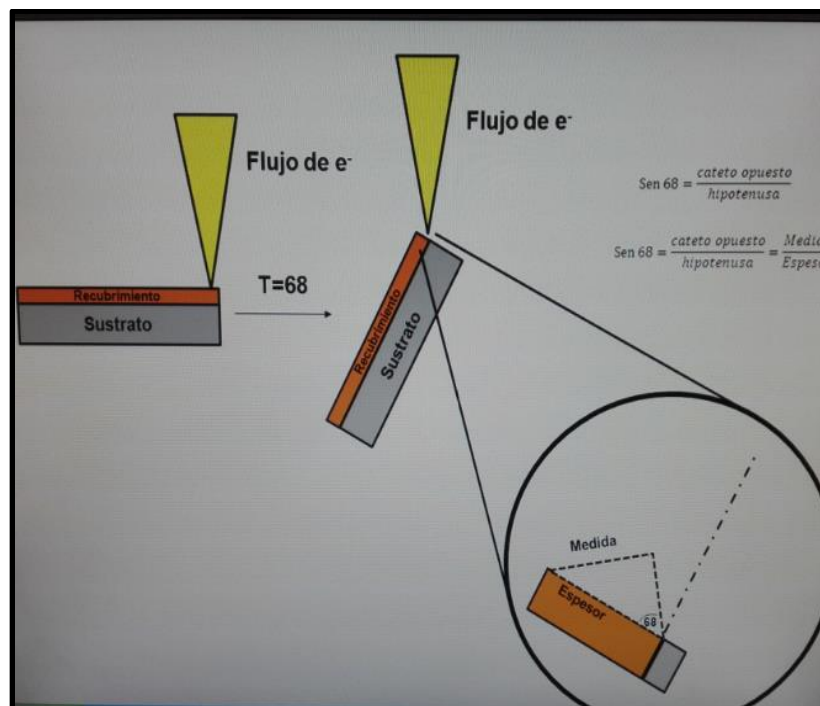
Un tipo más reciente de emisores de electrones los FEG, funcionan cuando una punta cristalina de tungsteno recubierta de óxido de Zirconio se somete a un gran campo eléctrico (del orden de los kV/cm. Todos ellos requieren un ambiente de alto vacío (del orden de  $10^{-6}$  torr) para minimizar la corrosión del emisor, que está a alta temperatura, ya que puede reaccionar con las moléculas del aire (Clavijo J., 2013). Los electrones secundarios son de baja energía (decenas de eV) y resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la interacción con el haz incidente (Clavijo J., 2013). Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados (Fig. 2.18). La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con

la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra (Ipohorski M., Bozzano P.,2013). Las señales emitidas se recogen mediante un detector y se amplifican (Fig.2.13).



**Figura 2.13. Esquema de las señales generadas por microscopía electrónica de barrido. (Clavijo J., 2013)**

Algunas de las ventajas que se obtienen con esta técnica, es que permite estudiar todo tipo de sólidos con gran resolución y brinda información de tamaño, forma, periodicidad a nivel nanométrico. Entre las limitaciones de esta técnica se puede mencionar el hecho que, la muestra a analizar debe poseer buena conductividad electrónica para que no se produzcan efectos de acumulación de carga. Por ello es necesario someter la muestra a un recubrimiento catódico el cual destruye la muestra, además los objetos de gran tamaño no pueden ser analizados, no se puede analizar muestras líquidas o gaseosas ya que se volatilizan por efecto del alto vacío a las cuales son sometidas las muestras (Álvarez C., Domenech M., 2017).



**Fig. 2.14. Esquema de inclinación del detector del SEM. (Cortesía del Laboratorio de microscopía electrónica de UdeA.)**

Para estimar el espesor de películas delgadas por SEM, generalmente se diferencian las fases de manera transversal con electrones retrodispersados y a una distancia de trabajo entre 8 a 30 mm. El ángulo puede variar según el tipo de análisis que se requiera, (Fig. 2.14).

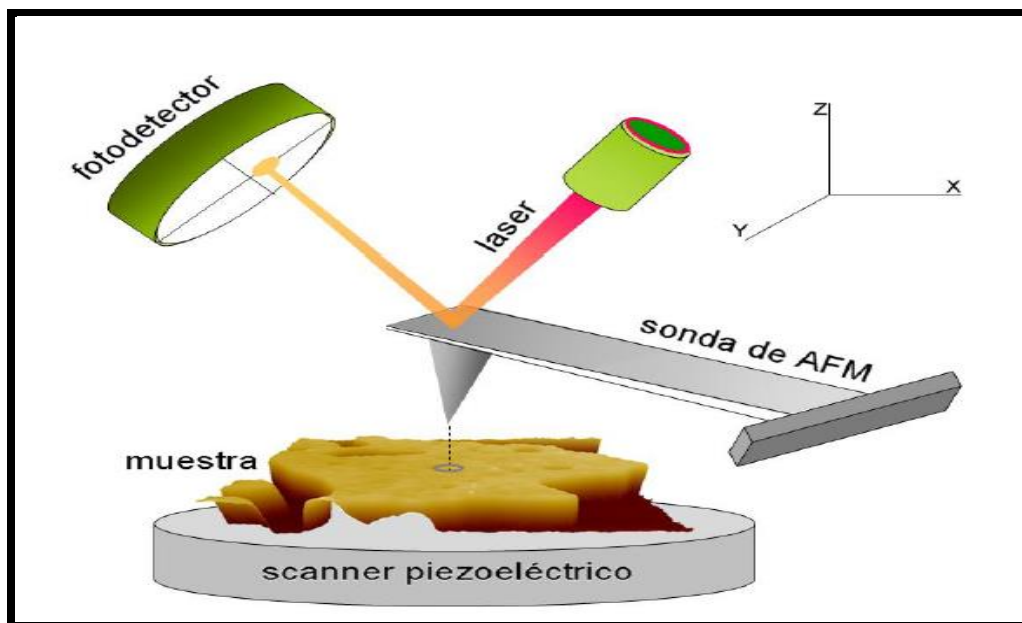
### 2.5.3 Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés), se basa en una técnica de barrido, donde una punta escanea la superficie de la muestra y resuelve sus detalles superficiales a nivel nanométrico gracias a que el extremo de la punta es realmente pequeño, alrededor de 5 nanómetros de radio (López E. y Solares S., 2014).

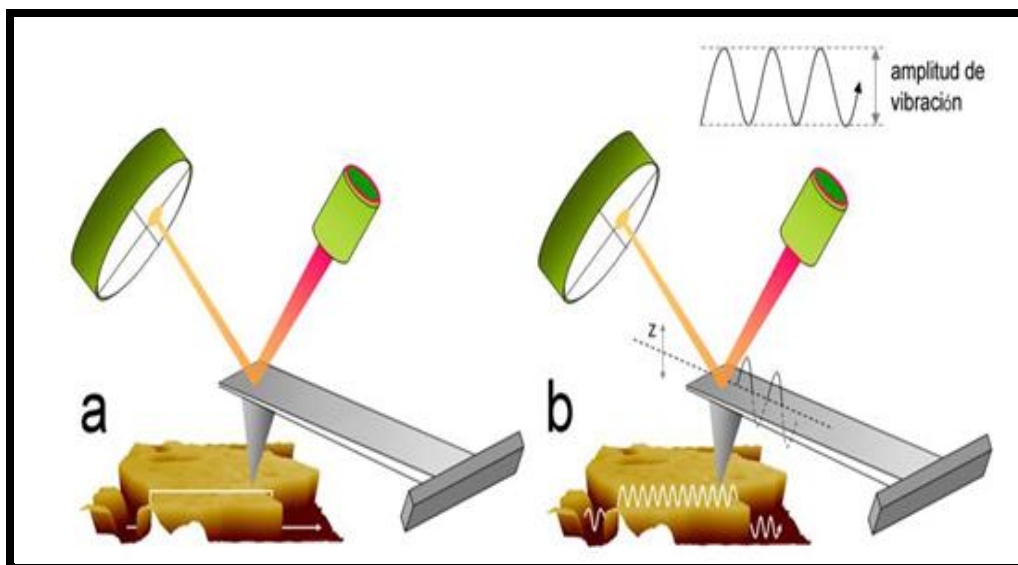
Cuando el piezoeléctrico procede al escaneado en los ejes XY (Fig. 2.15), la palanca que sostiene la punta se deflecta arriba o abajo (eje Z) y esta deflexión es detectada mediante un láser que finalmente incide sobre la superficie de un fotodetector, el cual se encarga de seguir la evolución de la sonda del microscopio (López E. y Solares S., 2014; Díaz J., 2014).

Usualmente, el piezoeléctrico encargado del escaneado está situado debajo de la muestra, pero en algunos modelos de microscopio la sonda es la encargada del escaneado y la muestra permanece quieta durante el experimento (Díaz J. et.al., 2014).

Esta técnica puede operar en modo de contacto o en modo de contacto intermitente. En el modo de contacto, la sonda se encuentra en contacto íntimo con la superficie de la muestra, manteniendo una deflexión de palanca constante, mientras la sonda escanea la superficie de la muestra en el plano XY mediante el movimiento del piezoeléctrico en el eje Z. Este modo de trabajo permite obtener imágenes con máxima resolución, pero, debido a este contacto tan directo entre ambas interfaces, se puede deformar la superficie de la muestra, creando desperfectos superficiales o artefactos topográficos de todo tipo. El modo de contacto intermitente permite interactuar de manera muy suave con la muestra manteniendo la integridad de la muestra y la de la sonda (Fig. 2.16 b). En este modo topográfico, la sonda oscila a su frecuencia de resonancia en el eje Z a una amplitud de vibración constante, la cual es controlada por el sistema de retroalimentación (López E. y Solares S., 2014; Díaz J. et.al., 2014).



**Fig. 2.15.** Esquema de un microscopio de fuerza atómica. La sonda se mantiene en contacto con la superficie de la muestra, la cual se mueve con gran precisión en el eje XY gracias a un escáner piezoeléctrico (Díaz J. et.al., 2014).



**Fig. 2.16 Modos básicos topográficos de AFM, a) modo de contacto b) modo de contacto intermitente (Díaz J. et.al., 2014).**

Esta técnica cuenta, además, con modos de trabajo secundarios. Por ejemplo, en el modo de contacto directo se puede caracterizar variaciones de conductividad para muestras tanto de baja como de alta conductividad aplicando una diferencia de potencial entre una sonda de AFM recubierta con una película conductora y la muestra, a través del modo de conducción (López E. y Solares S., 2014).

Una de las principales desventajas de esta técnica es la falta de información composicional de la muestra de estudio. Sin embargo, el modo de Fase, un modo secundario derivado del contacto intermitente puede proporcionar información cualitativa en este sentido; este modo, se basa en la diferente cantidad de energía disipada por la muestra a medida que la sonda “golpea” su superficie en cada ciclo de oscilación (Díaz J. et.al., 2014). El modo de contacto intermitente permite mapear gradientes de campo magnético generados por la superficie de la muestra, así como los cambios en el potencial superficial de la muestra con una sonda sensible a las cargas eléctricas, donde no es necesario que la muestra sea conductora, ya que una muestra aislante también puede mostrar cargas superficiales (Díaz J. et.al., 2014). Es ideal para detectar las sutiles diferencias de carga generadas por la formación de capas sobre un sustrato, como en el caso de las películas delgadas. En esta investigación se utilizó AFM en modo de contacto intermitente y el modo secundario de trabajo utilizado fue el de

potencial superficial, para obtener los potenciales eléctricos de las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas.

## 2.5.4 Espectroscopía UV-Visible

La caracterización óptica es una rama importante de la investigación y desarrollo de nuevos nanomateriales. Muchos avances tecnológicos como los detectores ópticos, las fibras ópticas, los dispositivos de grabación y lectura óptica han tenido gran desarrollo gracias al estudio de la interacción de la luz con la materia. Las medidas de transmitancia del espectro UV-visible, permiten la caracterización óptica de películas delgadas con relativa sencillez (Calderón J., 2016). Los métodos ópticos para la determinación del espesor de películas delgadas, por ejemplo, superan a los métodos mecánicos, ya que existen gran variedad y son preferidos ya que no destruyen la muestra (Pastrana Y., 2012). Al estudiar los espectros de transmitancia, se debe considerar si existe la presencia o ausencia de franjas de interferencia en el espectro de transmisión. Si existen, el método de análisis que se utiliza es el reportado por Swanepoel (Padrón K. et.al., 2016). Si el espesor de la película depositada es uniforme, se calculan las constantes ópticas del depósito a través de las franjas de interferencia en el espectro. A los máximos de las franjas se les denomina con  $T_M$  y a los mínimos con  $T_m$  (Padrón K. et.al., 2016). Otra posibilidad es que no se presenten franjas de interferencia; si el espectro obtenido es una curva suave, se relaciona el índice de refracción  $n$ , con el coeficiente de absorción  $\alpha$ , de acuerdo con la ecuación 2.7 del modelo de Kramer Kroning (Bhattacharyya S.R. et.al., 2009). Ambos métodos consisten en interacciones, y sólo se necesita conocer la curva de transmitancia en función de la longitud de onda.

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\psi) d\psi}{1 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde  $\psi$ , hace referencia a las longitudes de onda en el rango de  $[0, \infty]$ . Por otro lado, la dependencia del coeficiente de extinción con la longitud de onda viene dada por:

$$\kappa(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)\lambda}{4\pi} \quad \text{Ec 2.8}$$

La relación entre las partes real e imaginaria de las constantes dieléctricas se relacionan con el índice de refracción y el coeficiente de extinción por medio de:

$$\varepsilon_1 = \eta^2(\lambda) - \kappa^2(\lambda) \quad \text{Ec 2.9}$$

Y el coeficiente de absorción se relaciona con el coeficiente de transmisión según la ecuación:

$$T = e^{-\alpha(\psi)d} \quad \text{Ec 2.10}$$

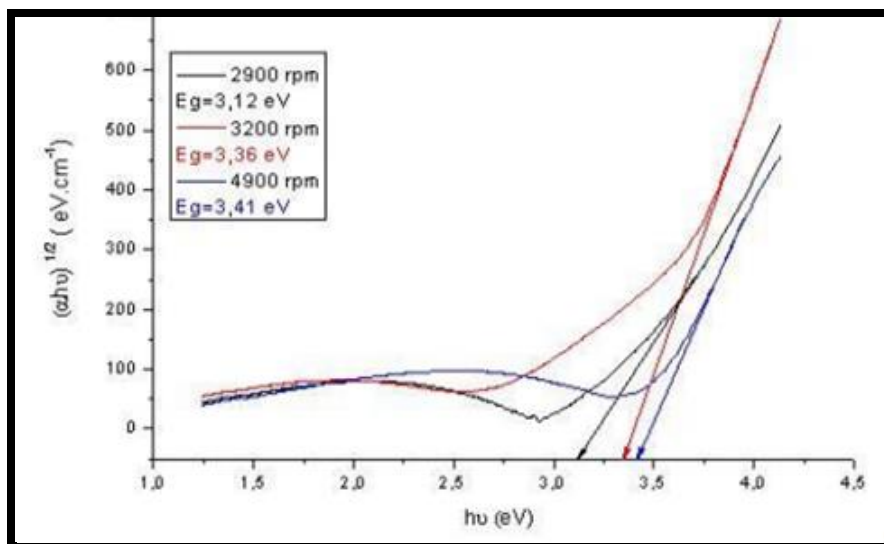
El índice de refracción de un material muestra el efecto del campo eléctrico del componente de la onda de luz en la distribución alrededor de cada átomo en la estructura cristalina, mientras que la constante dieléctrica (real) caracteriza el almacenamiento de energía del material y depende de la frecuencia (Agbo P., 2014). La absorción de rayos UV de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> y el alto índice de refracción son importantes para el diseño de recubrimientos ópticos con este tipo de material (Qi Hao. et.al., 2018). La fase amorfa anatasa de TiO<sub>2</sub> tiene un espacio de banda más amplio en comparación con el rutilo y mayor absorción alrededor de 400 nm, lo que permite aplicaciones en el área de óptica.

En este trabajo, se ha utilizado la espectroscopía UV-Vis para obtener medidas de transmitancia de la solución precursora y también, para las películas delgadas obtenidas. Las medidas se realizaron entre  $\lambda=190-1100$  nm (primera etapa) y  $\lambda=200-800$  nm (segunda etapa), con un paso de 1 nm. A partir de estos datos y aplicando la ecuación de Tauc's (Ec. 2.11), se obtiene el valor de ancho de banda las películas delgadas. (Fig. 2.17)

$$\alpha h\nu = \frac{k(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $k$  es una constante,  $E_g$  es la energía de ancho de banda y  $n$  es un parámetro que depende de la transición electrónica del semiconductor. La estructura electrónica de TiO<sub>2</sub>, en fase anatasa, se caracteriza por la hibridación de orbitales 2p del oxígeno y 3d del titanio en las bandas de conducción y valencia.

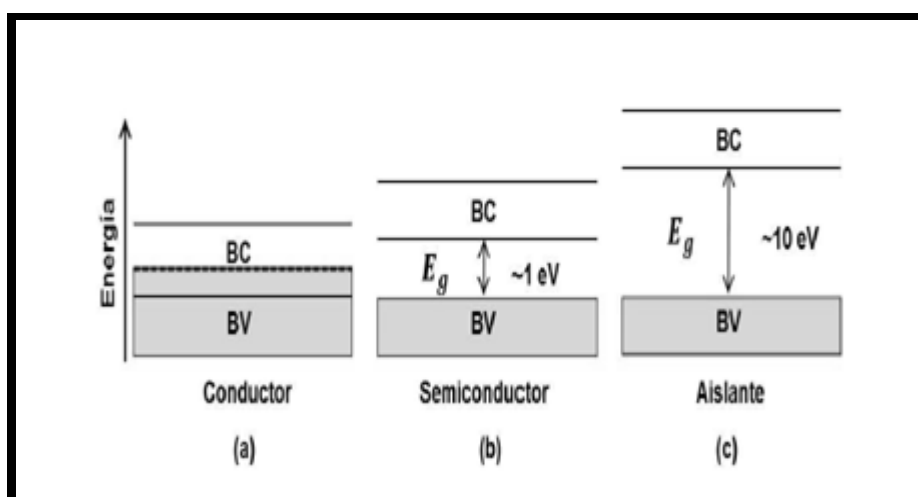




**Fig. 2.17** Determinación de  $E_g$  para películas de  $\text{TiO}_2$  (Valencia S. et.al., 2010; Hayder Adawiya J. et.al., 2017).

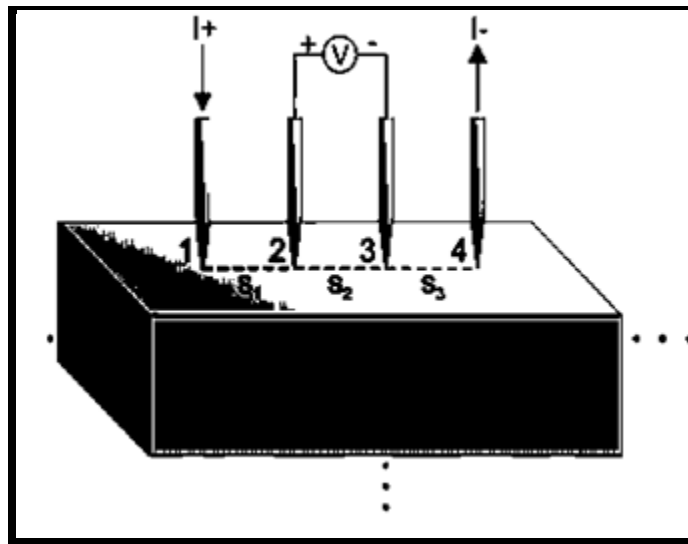
### 2.5.5. Propiedades Eléctricas

De acuerdo con su conductividad, los materiales se pueden clasificar en conductores, semiconductores y aislantes. La conductividad,  $\sigma$ , es la habilidad que presentan las cargas móviles para moverse en un material bajo la aplicación de un campo eléctrico y depende del número de portadores, de su carga y de la movilidad que presentan en el seno del material.



**Fig.2.18** Representación de los diagramas de banda de los a) conductores b) semiconductores y c) aislantes. (Hernández S., 2014)

Los portadores de carga pueden ser iónicos, electrónicos o una combinación de ambos (Albarracín F. 2014). Las diferencias de conductividad eléctrica se pueden explicar por las diferencias entre la estructura de bandas, el grado de ocupación de las bandas de valencia y la diferencia de energías entre bandas llenas y vacías, (Fig. 2.18). Para estudiar las propiedades eléctricas en materiales semiconductores se realizan medidas de conductividad eléctrica. Cuando se aplica un potencial eléctrico, se produce un campo eléctrico interno en el semiconductor que hace a los electrones y huecos adquirir una velocidad de deriva, y puedan moverse (con respecto al valor de su carga eléctrica) a favor o en contra del campo eléctrico. Si el material presenta un comportamiento aislante se puede medir la resistencia que exhibe al flujo de corriente, mediante “el método de las cuatro puntas”, el cual consiste en tener cuatro puntas conductoras colineales 1, 2, 3 y 4 separados a unas distancias  $s_1$ ,  $s_2$  y  $s_3$  respectivamente, donde se asume un volumen semi-infinito homogéneo e isotrópico (Fig. 2.19) y se hace pasar una corriente constante por la punta 1 y se le extrae por la punta 4, mientras se mide la diferencia de voltaje entre las puntas 2 y 3.



**Figura 2.19. Diagrama del método de las cuatro puntas en un volumen semi-infinito**

La resistencia superficial  $R_s$ , es una cantidad muy usada en la electrónica planar donde el espesor es muy pequeño comparado con su longitud. La resistencia superficial se expresa en unidades de ohmios por cuadrado. La resistividad eléctrica nos da información acerca de cómo se comporta el material al paso de la corriente eléctrica. Se le representa por la letra griega rho ( $\rho$ ) y su unidad es ohm - centímetro ( $\Omega - \text{cm}$ ).

### 2.5.6 Actividad Fotocatalítica

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada que ha sido de gran interés en remediación ambiental, procesos para el control de emisiones, la calidad del aire, y descontaminación de aguas.

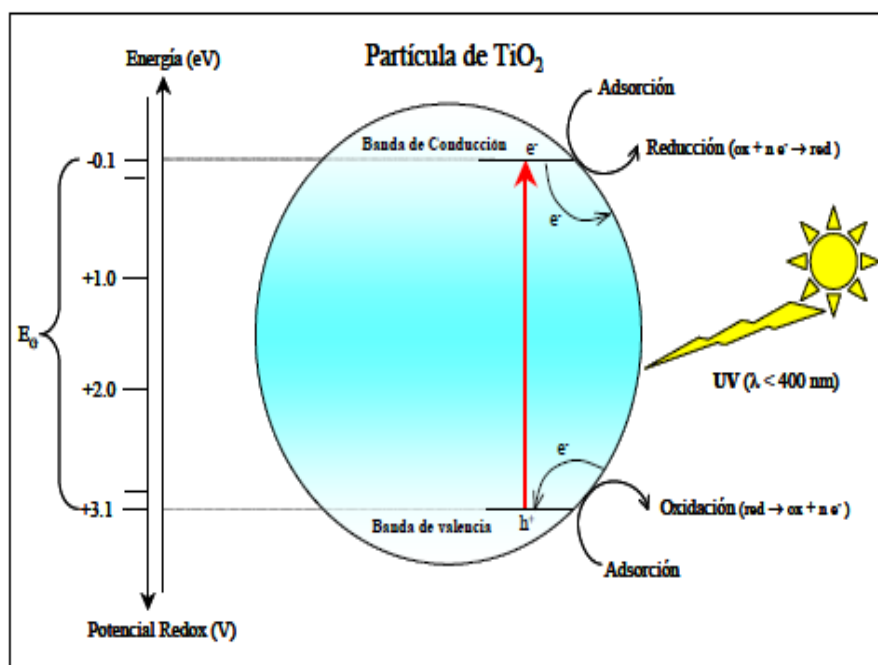
Varios semiconductores han sido investigados como fotocatalizadores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{WS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ ). Estos materiales pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar (Garcés L. et.al., 2004).

Las propiedades electrónicas de los semiconductores los hacen sensibles a la luz y pueden activarse fotónicamente a través de una absorción eficiente ( $h\nu \geq E_g$ ) para interactuar con las especies absorbidas e inducir a procesos redox (Garcés L. et.al., 2004). Estos materiales se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no contienen impurezas intencionales. En los semiconductores extrínsecos la disponibilidad del transporte de carga en la BV y la BC es fuertemente afectado por la presencia de impurezas introducidas intencionalmente en la estructura cristalina del semiconductor. En un semiconductor tipo n, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ , la estructura es no estequiométrica, se generan niveles de energía que son llenados (donador) con valores de energía cercano en la BC. En los semiconductores tipo p, hay un exceso de vacancias aniónicas y catiónicas. Esto produce el llenado de niveles (aceptores) cercanos en la BV, desde el cual un electrón es fácilmente promovido.

La actividad de un fotocatalizador está influenciada por el área superficial disponible, propia o aportada por otros materiales como el  $\text{SiO}_2$ , la cual posibilita y promueve fenómenos como la adsorción y reacciones catalíticas, y además por la eficiencia en la absorción de

fotones, la cual es definida por el tamaño de sus partículas primarias. Cuando el tamaño de la partícula semiconductor decrece a magnitudes nanométricas, las proporciones relativas entre la superficie y el seno del material son comparables, el área superficial del material es incrementada y su estructura de bandas de energía se vuelve discreta exhibiendo propiedades ópticas y químicas diferentes a las del material (Brus, 1986; Garcés L. et.al., 2004).

El  $\text{TiO}_2$  ha sido de gran interés en fotocátalisis debido a su alta actividad, reactividad y estabilidad fotocatalítica, a su nula toxicidad, al bajo costo del material, es química y biológicamente inerte, y resistente a la corrosión. Su eficacia para la oxidación de especies orgánicas y la reducción de especies metálicas ha sido ampliamente documentada (Zayadhi R., et.al., 2017; Koo et.al., 2018; Min Lai y Haibo Yong., 2018; Hayder Adawiya J., 2018).



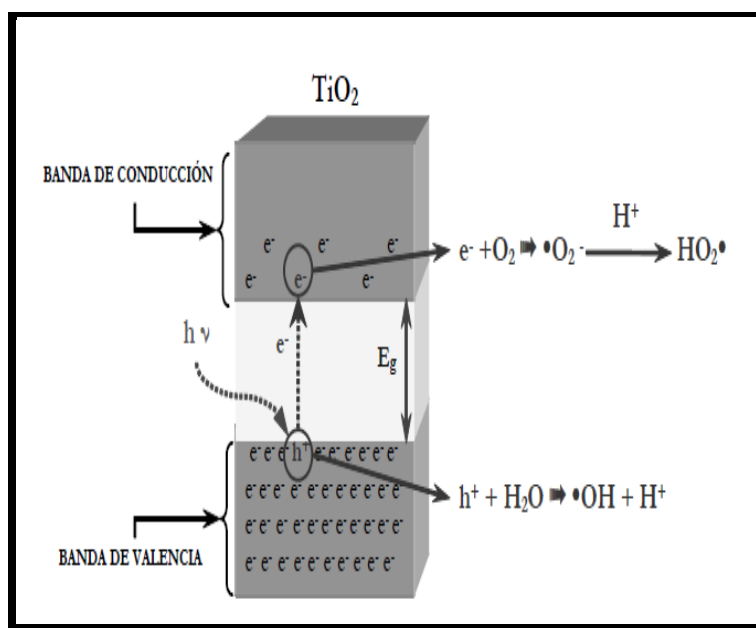
**Fig. 2.20 Representación esquemática del proceso de fotocátalisis heterogénea en una partícula de  $\text{TiO}_2$  (Miranda N., 2015).**

El  $\text{TiO}_2$  ha sido usado en la fotocátalisis ambiental para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire (Deveau et al., 2007; Lasek et al., 2013) o compuestos orgánicos en sistemas acuosos (Valencia et al., 2012; Kusic et al., 2013).

Las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales del  $\text{TiO}_2$ , son directamente afectadas por el método de síntesis, las condiciones de cristalización del fotocatalizador y las interacciones superficiales en el sustrato (Morozova M. et.al., 2012; Zhu et al., 2005).

La morfología y el tamaño de las partículas y de los agregados pueden afectar las propiedades de la dispersión de la luz (Maira et al., 2000), así como también el grado de penetración del fotón, las propiedades de transporte de los reactivos y productos, y de la actividad fotocatalítica (Morones M. et.al., 2017).

La relación entre el tamaño de partícula y la actividad del fotocatalizador ha sido reportada en varios estudios (Fig. 2.21), (Kongsuechart et al., 2006). Algunas publicaciones muestran que la eficiencia fotocatalítica es incrementada con la disminución del tamaño de partícula hasta un valor óptimo que depende del proceso catalítico específico desarrollado, pero que en general se encuentra entre 7 y 15 nm (Maira et.al., 2000; Zhang et al., 1998).



**Fig. 2.21** Esquema de activación de una partícula semiconductor en un proceso fotocatalítico (Calle D., 2012).

Se conoce que la anatasa exhibe mayor actividad fotocatalítica con respecto a la fase rutilo pura, atribuido a la mayor superficie de la anatasa y la baja velocidad de recombinación electrón-hueco respecto al rutilo (Hayder Adawiya J. et.al., 2018).

Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  para aplicación en fotocátalisis, surge de la necesidad de desarrollar procesos que trabajen de continuo, que se puedan utilizar tanto en medios acuosos como gaseosos, que la remoción del catalizador sea sencilla, económica y que facilite los procesos de reutilización.

La preparación de  $\text{TiO}_2$  como catalizador inmovilizándolo sobre sustratos de vidrio u otro material supera a los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  preparados a partir de polvos, ya que éstos presentan la dificultad de fijar el polvo sobre los sustratos, y la necesidad de que el catalizador sea transparente a la radiación en el rango de activación del UV. Los polvos de  $\text{TiO}_2$  son blancos, de forma que cuando se depositan sobre sustratos transparentes se obtienen materiales opacos a la radiación.

## **CAPÍTULO 3**

### **SECCIÓN EXPERIMENTAL**

### 3.1 Optimización de Variables

En esta investigación, se han fijado ciertas condiciones de síntesis y se ha planteado el estudio de otras, tal como se indica a continuación:

#### a. Parámetros fijos:

- Precursor: Isopropóxido de titanio (IV) con pureza de 99,8%,
- 24 horas de envejecimiento de la solución precursora 24h
- Espesor de las películas (100-300) nm,
- Temperatura de deposición 250°C,
- Altura del atomizador 14.5 cm, caudal de flujo del atomizador 4 ml/mín,
- Temperatura de recocido: a 450°C y 600°C por 30 minutos.
- Cantidad de rocíados: 100.

#### b. Parámetros variables

- Concentración de la solución precursora.
- Adición de estabilizante.

### 3.2 Solución precursora

Para la preparación de la solución de  $\text{TiO}_2$  (TiIP), se adicionaron 240  $\mu\text{L}$  de  $\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$ , Sigma-Aldrich 98% a 200 mL de  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Mallinckrodt Chemicals, (Ayieko C.O. et.al., 2012). Esta solución se agitó magnéticamente a 50°C por 30 minutos (Fig.3.1). Luego se dejó envejecer, por diferentes períodos de tiempo. Se midió la densidad y la viscosidad de las soluciones precursoras y se depositaron películas de  $\text{TiO}_2$  para cada período de envejecimiento. La solución precursora fue analizada con un espectrofotómetro UV-Vis, (Fig.3.2) realizando un barrido desde 190 nm hasta 1100 nm. La solución precursora seleccionada para estudiar las películas de  $\text{TiO}_2$  fue la de 24h de envejecimiento. Se seleccionó este período de envejecimiento porque la solución fue estable y las mediciones realizadas fueron consistentes en repetidas ocasiones.

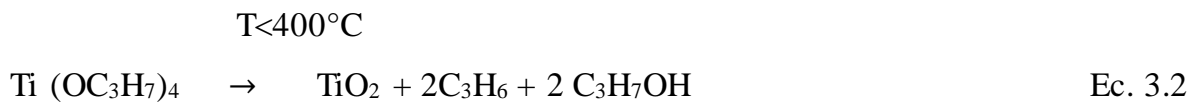
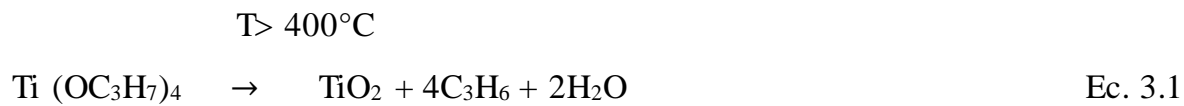
La cantidad de los rocíados seleccionada para este trabajo fueron 100 rocíados. Los rocíados fueron aumentando progresivamente desde 10 rocíados hasta 100 rocíados. Para cada número de rocíados se depositaron películas y se leyeron en UV-Vis y SEM.





**Fig. 3.1. Preparación de la solución precursora de TiO<sub>2</sub>**

La temperatura de recocido para las películas de TiO<sub>2</sub> fue seleccionada tomando en cuenta las ecuaciones implicadas en la formación del TiO<sub>2</sub> (Ec.1 y Ec.2).



(Buerger P. et. Al., 2015)



**Fig. 3.2 Espectrofotómetro UV-Vis. SHIMADZU UV-PRO1800. PMC Facultad de Ciencias y Tecnología. UTP.**

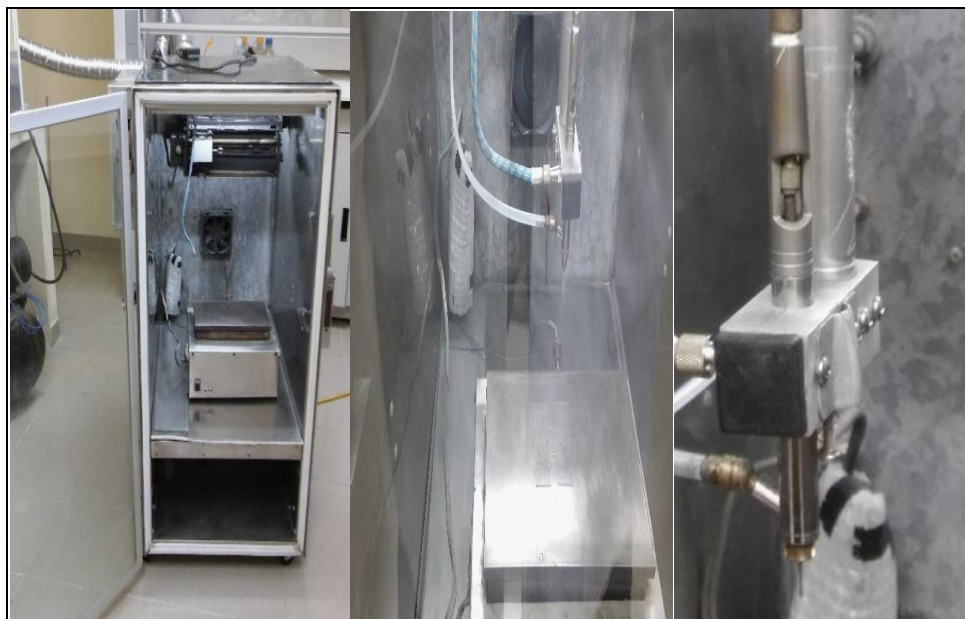
### **3.3 Sustratos**

Las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron depositadas sobre vidrios portaobjetos (sustratos), cortados a un tamaño de 2.5 cm x 2.5 cm y 1 mm de espesor. Fueron lavados con un procedimiento estándar que elimina la presencia de impurezas. El sustrato define en gran manera las propiedades optoelectrónicas de la película delgada que se desea obtener. Por tal razón, una buena limpieza acondiciona la superficie para garantizar una buena adhesión, además el sustrato debe presentar buena resistencia mecánica, insolubilidad en agua y estabilidad a altas temperaturas.

### **3.4 Técnica de Deposición y Recocido de muestras**

La técnica de deposición utilizada fue rocío pirolítico. El equipo utilizado fue construido manualmente, (Fig. 3.3) y su operación fue controlada por un programa Arduino. La distancia de la boquilla del atomizador al sustrato fue de 14,5 cm. El flujo de solución fue de aproximadamente 4 mL/min y con una presión de 1 bar. La temperatura de deposición fue

de 250°C con posterior recocido de las películas obtenidas, a 450°C y 600°C por un período de 30 minutos (Juma A. et.al., 2015) en un horno mufla modelo SIDRON-TERMOLYNE 1550. Esta temperatura se controló mediante un controlador de temperatura PID CAL 3300 con un termopar tipo k, con rampa de temperatura de 4°C/min (Fig. 3.4).



**Fig.3.3. Equipo de rocío pirolítico utilizado para la deposición de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ . PMC Facultad de Ciencias y Tecnología. UTP.**



**Fig.3.4. Horno y controlador de temperatura utilizados para el recocido de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ . PMC Facultad de Ciencias y Tecnología. UTP.**

Las películas obtenidas fueron analizadas por espectroscopía UV-Vis para estudiar las transparencias de las películas y para obtener constantes ópticas como el ancho de banda de energía prohibida y el índice de refracción.

### 3.5 Caracterización de las películas delgadas de $\text{TiO}_2$

#### 3.5.1 Difracción de Rayos X

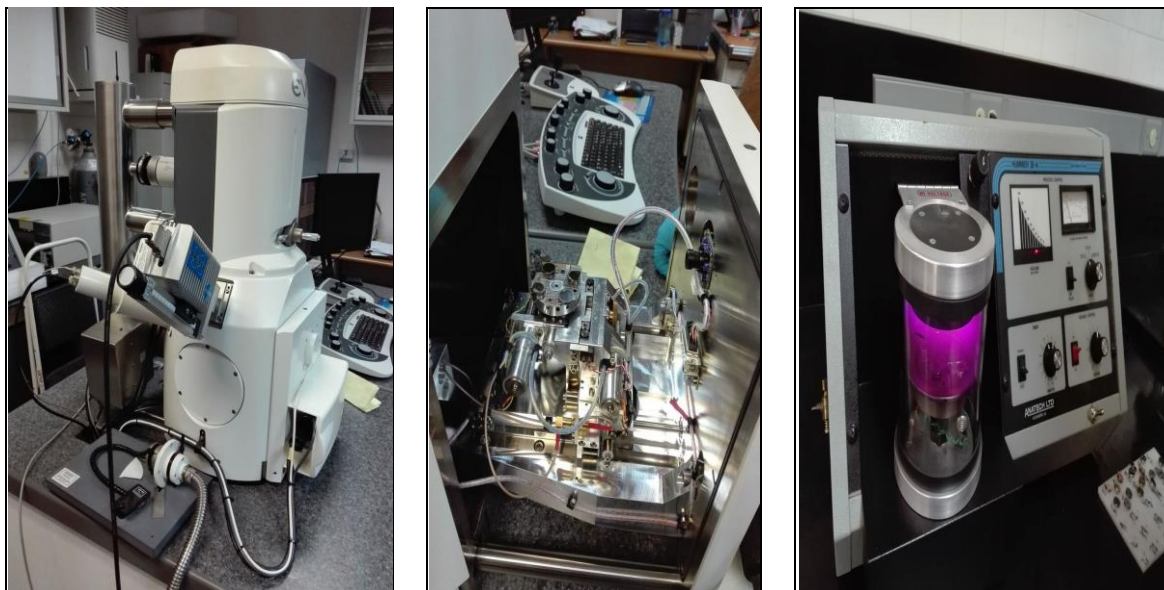
Las películas fueron estudiadas con los datos obtenidos de los espectros de difracción de rayos x utilizando configuración geométrica de Bragg -Brentano, con un equipo Rigaku Ultima III con radiación monocromática  $K\alpha_1$  de Cobre ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) con un tiempo por paso de 8 s y un tamaño de paso de  $0.050^\circ$  ( $2\theta$ ) en modo continuo, desde  $20^\circ$  a  $100^\circ$  ( $2\theta$ ). Luego, fueron estudiadas con incidencia de haz rasante utilizando un equipo Panalytical X'Pert PRO-THETA/theta con radiación  $K\alpha_1$  de cobalto ( $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$ ) y  $K\alpha_2$  de cobalto ( $\lambda = 1,7929 \text{ \AA}$ ), (Fig. 3.5). El intervalo de  $2\theta$  varió entre  $20$  y  $90^\circ$ , con un ángulo de incidencia de  $0.25^\circ$ .



**Fig. 3.5. Difractómetro Panalytical X'Pert PRO-THETA/theta. Laboratorio de DRX. Universidad de Antioquia.**

### 3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En el capítulo 2 se abordó el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. Se utilizaron 2 microscopios: un microscopio electrónico modelo ZEISS EVO 40 VP, (Fig. 3.6) y otro microscopio electrónico modelo JEOL-JSM 6490LV, el cual opera con detector de electrones secundarios con un voltaje de aceleración de 20kV. (Fig. 3.7)



**Fig. 3.6. Microscopio electrónico de barrido modelo ZEISS EVO 40 VP y cobertor iónico ANATECH modelo HUMMER VI-A SPUTTERING SYSTEM. Instituto de Investigaciones Tropicales Smithsonian.**

Con el microscopio modelo ZEISS EVO 40 VP, se realizó un recubrimiento metálico a través de la técnica de sputtering, usando un cobertor iónico ANATECH modelo HUMMER VI-A SPUTTERING SYSTEM con vacío de 200 mTorr con la finalidad de hacer las películas conductoras al paso de los electrones secundarios y observarlas en alto vacío. Para el microscopio modelo JEOL-JSM 6490LV, el recubrimiento metálico fue realizado con un cobertor iónico Denton Vacuum modelo Dek IV con vacío de 50 mTorr para dar a las películas observadas la conductividad necesaria y observarlas en alto vacío.





**Fig. 3.7. Microscopio modelo JEOL-JSM 6490LV y cobertor iónico Denton Vacuum modelo Dek IV SPUTTERING SYSTEM Laboratorio de Microscopía electrónica de la Sede de Investigación Universitaria de la Universidad de Antioquia (SIU)**

En este trabajo se ha utilizado microscopía electrónica de barrido para la evaluar la homogeneidad de la superficie de las películas y para observar la formación de granos. Las películas fueron recubiertas con una fina capa conductora oro/paladio (60%/40%) en una primera etapa y de oro en una segunda etapa), ambas de un espesor menor o igual a 10 nm para hacer los recubrimientos conductores y opacos a los electrones.

### **3.5.3 Microscopía de Fuerza atómica (AFM)**

Se utilizó microscopía de fuerzas atómica para analizar la topografía superficial de las películas delgadas obtenidas, y para obtener información acerca de la rugosidad y de la función de trabajo de las películas.



**Fig. 3.8. Microscopio de Fuerza atómica Oxford. MFP-3D Infinity Laboratorio de Celdas Solares. Edificio Ruta n. Universidad de Antioquia.**

El AFM utilizado para las mediciones fue un MFP-3D Infinity Asylum Research by Oxford Instruments en modo de alta frecuencia (FIG. 3.8). Para las mediciones se usó una punta de silicio, de aproximadamente 10 nm de radio. La constante de resorte, la sensibilidad de la punta y la frecuencia fue calculada usando el método de Sader (Sader J., et.al., 2016), reportando valores de 2,27 nN/nm, 83,4 nm/V y 170 KHz; respectivamente.

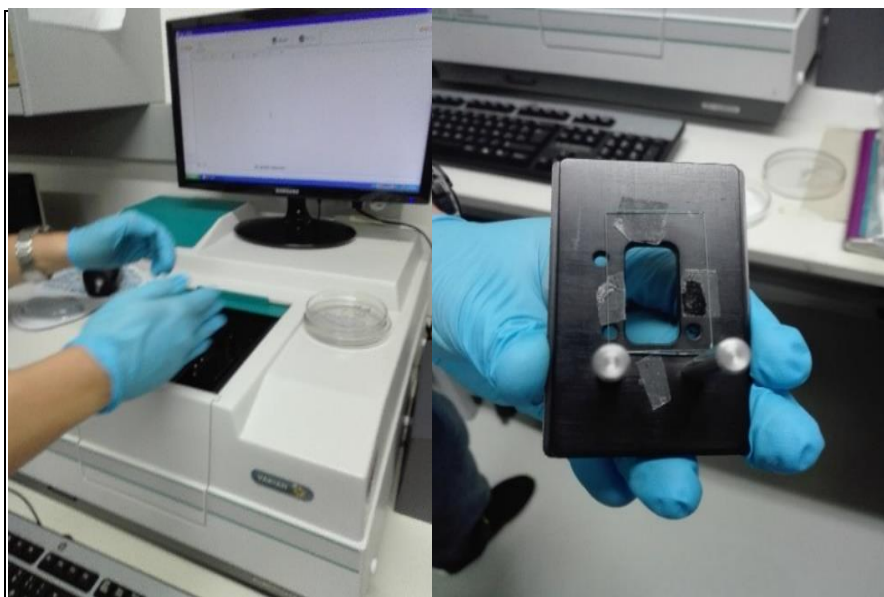
Posterior a la calibración se realizó la aproximación a la muestra y se efectuaron los escaneos, en áreas de 10 x 10  $\mu\text{m}$ , usando una resolución de 512x 256 (Puntos x Líneas) y un ángulo de escaneo de 90 grados.

### **3.5.4 Espectroscopía UV-Visible**

Para el estudio óptico de las películas de  $\text{TiO}_2$  se empleó el mismo espectrofotómetro ultravioleta-visible utilizado para estudiar la solución precursora (Fig. 3.3). Las lecturas de

los espectros UV-Vis obtenidas en transmisión directa de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos de vidrio se realizaron entre 190 y 1100 nm, con un paso de 1 nm. A partir de estos datos se calculó el valor de ancho de banda prohibida de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas. Las propiedades ópticas se simularon con los espectros experimentales de transmitancia hasta conseguir una concordancia entre los datos experimentales y los teóricos. Los cálculos se realizaron con la ayuda del programa Origin Lab 8.

Los valores de ancho de banda prohibida fueron confirmados con un posterior análisis donde se estudiaron las propiedades ópticas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100 Varian en un rango de longitud de onda de 200nm a 800nm, a una velocidad de escaneo de  $240 \text{ nm min}^{-1}$  (Fig. 3.9).



**Fig. 3.9. Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 300. Laboratorio de Celdas Solares. Edificio Ruta n. Universidad de Antioquia.**



### 3.5.5 Caracterización eléctrica

Con la finalidad de observar la resistividad de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas, se realizaron mediciones de resistencia de capa (*sheet resistance*) a temperatura ambiente. Se adoptó un espesor promedio de las películas de 200 nm aproximadamente. Las medidas de resistividad y conductividad se realizaron mediante el método de cuatro puntas, utilizando el sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200SCS con cabeza de 4 puntas colineales (Fig. 3.10). El electrómetro Keithley es capaz de medir tensiones, corrientes, carga eléctrica, mediante un método V/I, además de realizar medidas de resistividad de superficie y de almacenar y procesar la información de varias muestras. Este equipo también tiene incorporada una fuente de tensión continua cuya resolución es de 5mV en el rango de 100V y de 50mV para el rango de 1000V.

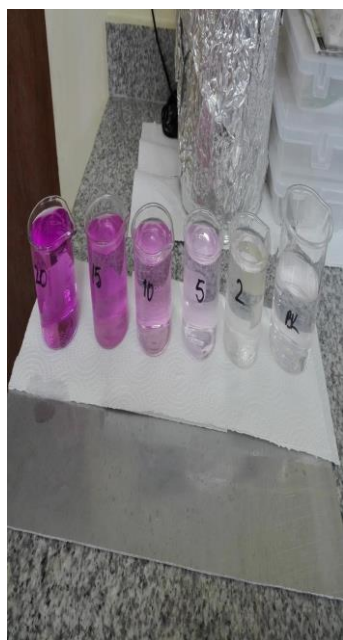


**Fig. 3.10** Fuente Keithley 4200SCS con cabeza de 4 puntas colineales. Laboratorio de Celdas Solares. Edificio Ruta n. Universidad de Antioquia.

### 3.5.6 Actividad Fotocatalítica

En esta investigación se realizó un ensayo preliminar para corroborar si las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mostraban actividad fotocatalítica bajo luz UV.

Se preparó una solución de cromato de potasio de bajo rango (Fig. 3.11a), según los criterios establecidos en el método 3500-Cr B. SMWW 22<sup>nd</sup> Edition, Colocando 10 mL de solución de 5 ppm de Cr VI en sendos tubos de ensayo, debidamente identificados, los cuales contenían las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  a analizar (Fig. 3.11 b). Luego se cubrieron con papel aluminio y se colocaron dentro del reactor (Fig. 3.11 c). Las soluciones con sus respectivas películas fueron sometidas a luz UV por un período de una hora (Joshi K., 2011). Al cabo de este tiempo, se procedió a la determinación de  $\text{Cr}^{6+}$  a una  $\lambda = 540 \text{ nm}$  en las soluciones que contenían las películas de  $\text{TiO}_2$  utilizando como referencia la misma concentración de solución de  $\text{Cr}^{6+}$  con el vidrio sustrato sin  $\text{TiO}_2$ .



a)



b)



c)

**Fig. 3.11. Análisis de Cr(VI) por Espectroscopía UV- visible. a) Curva de Calibración de Cr (VI) b) películas en solución de Cromo c) reactor para exposición luz UV.**

## **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Este capítulo abarca los resultados y discusión de la caracterización de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por la técnica de rocío pirolítico recocidas a  $450^\circ\text{C}$  y a  $600^\circ\text{C}$ .

## 4.1 Solución Precursora

En la tabla 4.1 se muestran las proporciones de reactivos utilizados para preparar las soluciones precursoras, siendo seleccionadas las soluciones TiIP-SD-2 y TiIP-E2, (y que en lo sucesivo se denominarán  $\text{TiO}_2$ -SD y  $\text{TiO}_2$ -E, respectivamente) ya que fueron las que mostraron mayor reproducibilidad en cuanto a viscosidad, homogeneidad de la solución precursora y cálculo de ancho de banda prohibida de las películas obtenidas con estas soluciones.

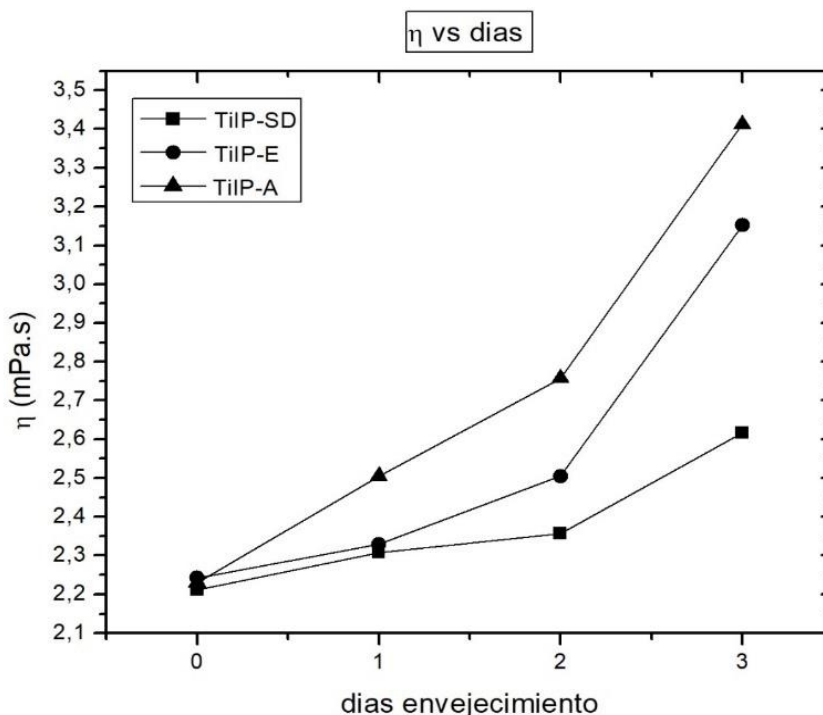
**Tabla 4.1: Proporciones de precursor, agente estabilizante y solvente**

Muestra	[ $\text{TiO}_2$ ] mmol	Relación TiIP/ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ %	Relación (V/V) EAcAc- $\text{CH}_3\text{COOH}$
TiIP-SD1	0.44	0.12	sin EAcAc
<b>TiIP-SD2</b>	<b>0.88</b>	<b>0.24</b>	<b>sin EAcAc</b>
TiIP-E1	0.44	0.12	1:1
<b>TiIP-E2</b>	<b>0.88</b>	<b>0.24</b>	<b>1:1</b>
TiIP-E1-1	0.44	0.12	2:1
TiIP-E2-1	0.88	0.24	2:1
<b>TiIP-A</b>	<b>0.88</b>	<b>0.24</b>	<b>AcacH: <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> (1:1)</b>

### 4.1.1 Viscosidad

La viscosidad de la solución precursora y su evolución con el tiempo se utilizó para determinar la estabilidad de las soluciones y seleccionar el tiempo de envejecimiento óptimo para depositar las películas de  $\text{TiO}_2$ . La figura 4.1 muestra los resultados de viscosidad de las soluciones precursoras  $\text{TiO}_2$ -SD,  $\text{TiO}_2$ -E y  $\text{TiO}_2$ -A., donde se observa que la viscosidad aumenta debido a la volatilización

del solvente y al aumento de densidad de las soluciones y posiblemente a pequeñas reacciones de hidrólisis por humedad del aire. La solución después de tres días tras su preparación toma un aspecto turbio-blanquecino. El mantener los frascos de la solución debidamente cerrados minimiza la turbiedad de la solución precursora.



**Fig.4.1** Gráfico de la viscosidad de las diferentes soluciones precursoras con respecto al período de envejecimiento

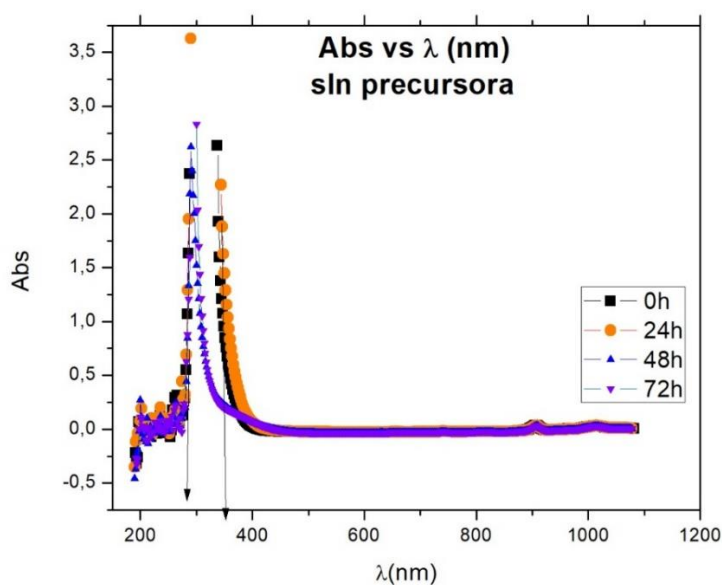
La viscosidad se mantiene alrededor de 2,3 mPa.s a 24h de envejecimiento para las soluciones precursoras  $\text{TiO}_2\text{-SD}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-E}$  y  $\text{TiO}_2\text{-A}$ , mientras que, a mayores períodos de envejecimiento, no se observa un comportamiento proporcional entre las soluciones precursoras. Las soluciones a las cuales se le adicionó el agente estabilizante (EAcAc), no presentaron precipitación evidente a varios días de envejecimiento. La solución sin adición, a los cuatro días tras su preparación es turbia y dificulta la deposición de las películas, ya que la viscosidad de la solución aumenta impidiendo que fluya libremente por el sistema atomizador. La adición de AcacH también redujo la velocidad de precipitación de la solución  $\text{TiO}_2\text{-A}$ , el volumen adicionado evidenció que la concentración de los reactivos de partida y

la adición de un agente estabilizante modifican el grado de hidrólisis que pueda sufrir la solución al entrar en contacto con el aire.

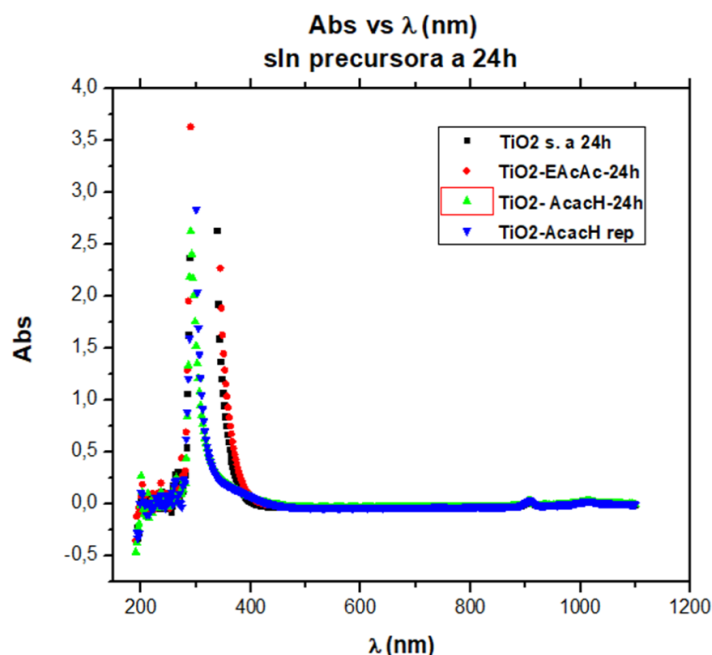
Por otro lado, dependiendo de la relación molar de la solución  $\text{TiO}_2$ -E, se observaron cambios de coloración en el sistema desde una suave tonalidad amarilla, hasta un amarillo intenso para una alta concentración de titanio.

#### 4.1.2 Caracterización Óptica de la solución precursora

Los espectros de absorbancia para la solución precursora sin adición de agente estabilizante ( $\text{TiO}_2$ -SD) a diferentes períodos de envejecimiento muestran máximos de absorción cercanos 300 nm. (Fig. 4.2) Este tipo de absorción para el  $\text{TiO}_2$  está relacionada con transiciones de transferencia de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ . (Gallardo J. et.al., 2011)



**Fig. 4.2.** Espectros de absorbancia de la solución precursora sin adición de agente estabilizante a diferentes períodos de envejecimiento.



**Fig. 4.3. Espectros de absorbancia de la solución precursora con adición a 24h envejecimiento.**

En los espectros de absorbancia de las distintas soluciones precursoras envejecidas a 24 horas, (Fig. 4.3) también se observan máximos de absorción cercanos a 300 nm para la solución adicionada con EAcAc, ( $\text{TiO}_2\text{-E}$ ) y para la solución adicionada con AcacH, ( $\text{TiO}_2\text{-A}$ ) lo que indica que las soluciones precursoras no sufren corrimiento en el espectro de absorción bajo estas condiciones de trabajo.

## 4.2 Caracterización de las películas de $\text{TiO}_2$

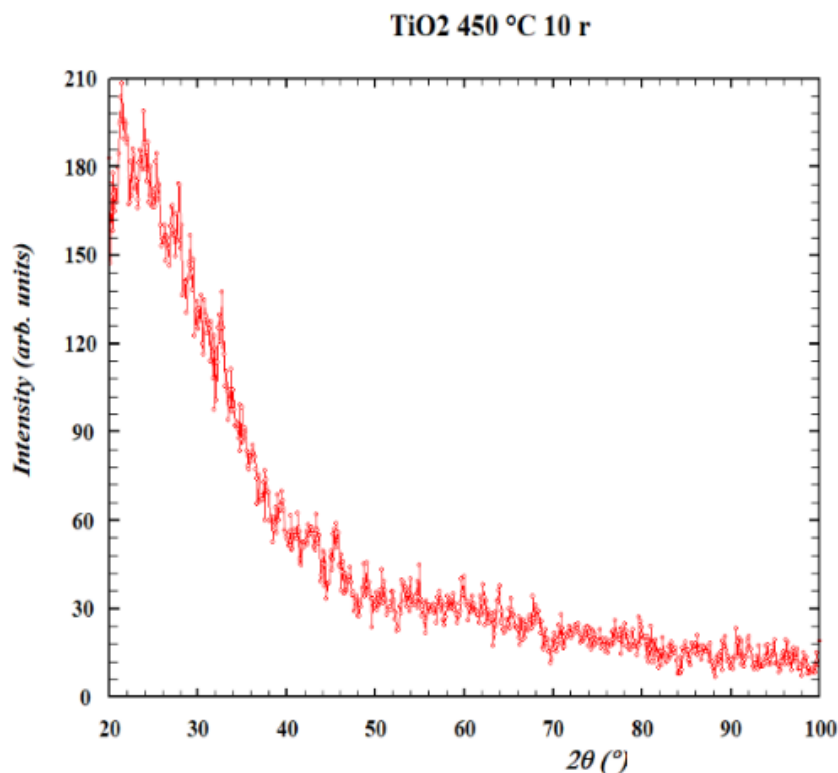
### 4.2.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 4.4, 4.5 y 4.6 se presentan los difractogramas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  sin adición depositadas a  $450^\circ\text{C}$ , con 10, 50 y 100 rociados respectivamente, obtenidos a través de la geometría convencional de Bragg-Brentano.

En todos los casos se observa una estructura amorfa característica, lo cual sugiere que pese a incrementar el número de rociados, no se obtiene una estructura cristalina. Se observa una ligera disminución de la intensidad y el área relativa, que corresponde a la fracción

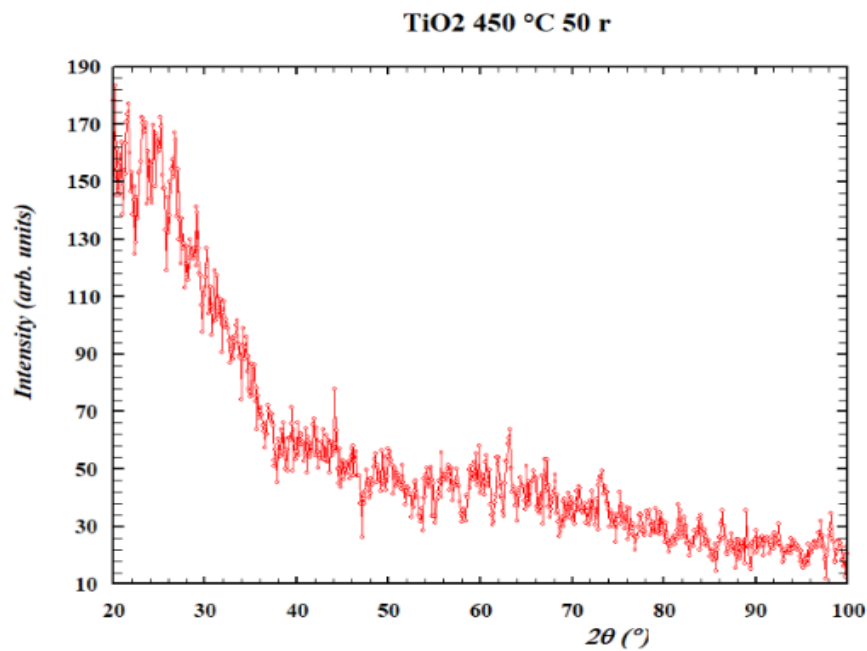
amorfa, lo que sugiere una mejora en las propiedades con el incremento del número de rociado.

Se obtuvieron adicionalmente difractogramas con la técnica de haz rasante a  $0.25^\circ$ , para las películas depositadas a  $600^\circ\text{C}$ , utilizando 100 rociados, sin agente estabilizante ( $\text{TiO}_2\text{-SD}$ ) y adicionadas con AcacH ( $\text{TiO}_2\text{-A}$ ). A pesar de que con la geometría de haz rasante se incrementa la zona de análisis y se minimiza los efectos del soporte de vidrio amorfo, no se logró obtener bajo estas condiciones ningún pico de difracción de fases cristalinas (Fig. 4.7 y 4.8), por lo que se confirma las características amorfas de las películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas bajo las condiciones experimentales indicadas.

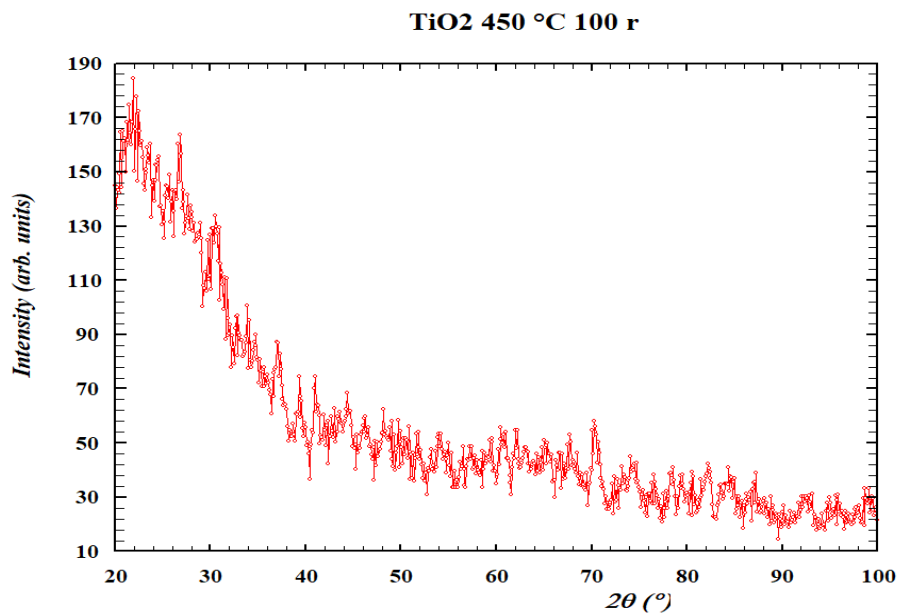


**Fig. 4.4.** Difractograma de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2\text{-SD}$  recocidas a  $450^\circ\text{C}$  (10 rociados)

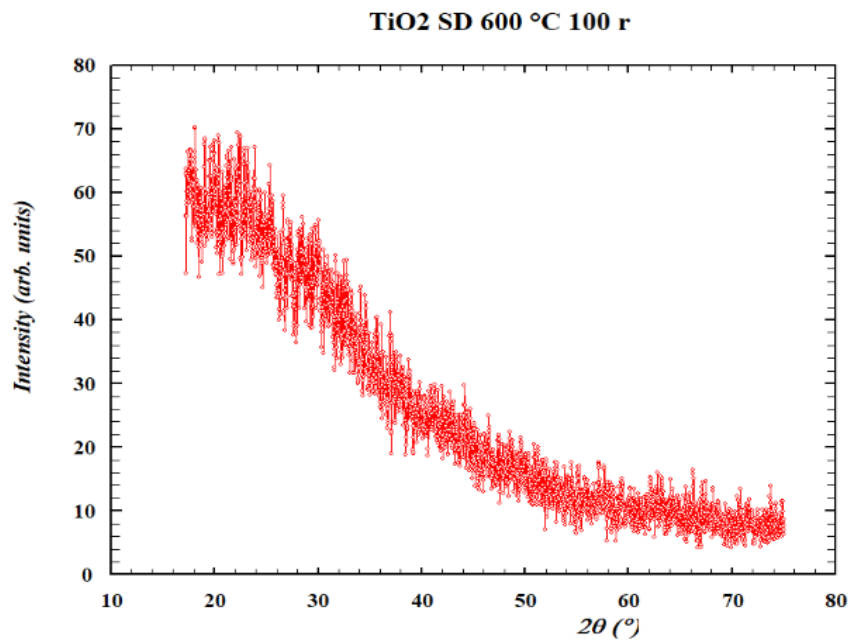




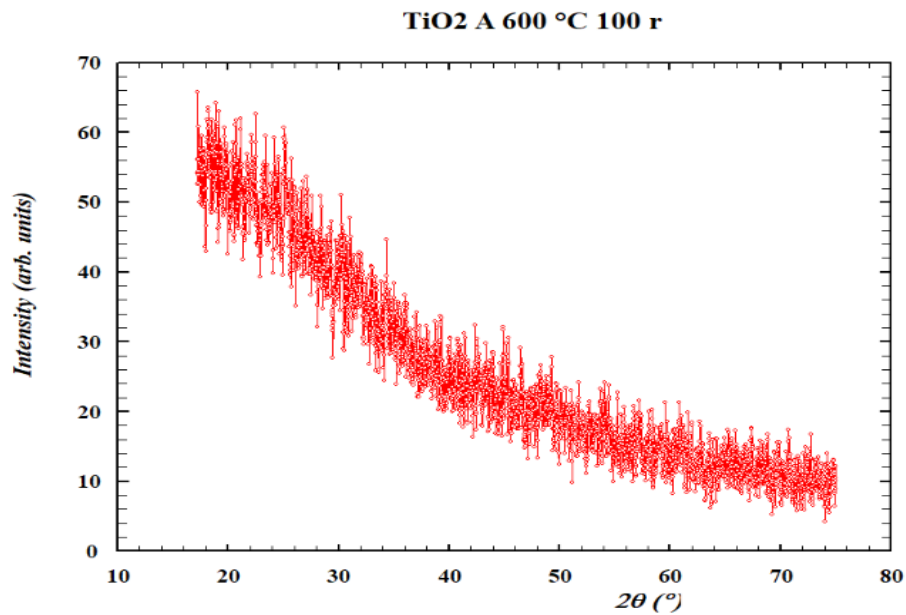
**Fig. 4.5.** Difractograma de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  -SD recocidas a  $450^\circ\text{C}$  (50 rociados)



**Fig. 4.6.** Difractogramas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  -SD recocidas a  $450^\circ\text{C}$  (c) 100 rociados.



**Fig. 4.7.** Difractograma de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . ( $\text{TiO}_2\text{-SD}$  100 r)



**Fig. 4.8.** Difractograma de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . ( $\text{TiO}_2\text{-A}$  100 r)

Bajo la geometría de haz rasante no se observó un efecto en el uso del agente estabilizante (AcacH) sobre la cristalinidad, persistiendo como se ha indicado la estructura amorfa del

TiO<sub>2</sub>. Estos resultados coinciden con otras investigaciones donde se depositaron películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con diferentes técnicas de deposición y obtuvieron estructuras amorfas de TiO<sub>2</sub> (García E., 2011; Yongfeng Ju et.al., 2013; Reyes A., 2015).

Una posible explicación de este fenómeno es la temperatura de deposición de las películas de TiO<sub>2</sub>. Se ha reportado que a temperaturas menores de 400°C se obtiene fase amorfa (Ochoa Y. et.al., 2010; Arteaga A., 2014). Además, el bajo espesor de la película impide eliminar la contribución del sustrato. Se ha reportado que la fase amorfa del TiO<sub>2</sub> es debido a los bajos espesores donde su acomodo micro -estructural es igual a la del material donde se deposita (Reyes A., 2015), es decir, como el vidrio borosilicato es amorfo el acomodo del TiO<sub>2</sub> es amorfo. Sin embargo, otros estudios han reportado la presencia de TiO<sub>2</sub> en fases cristalinas a bajas temperaturas, (Escobar L. et.al., 1999, Ochoa Y. et.al., 2011; Vaiciulis I. et.al., 2012; Ríos E., 2013) lo que sugiere que la presencia de oxígeno juega un papel importante en la deposición de las películas.

#### 4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Fig. 4.9, se observa una vista transversal del sustrato sobre el cual se depositaron las películas de TiO<sub>2</sub>.

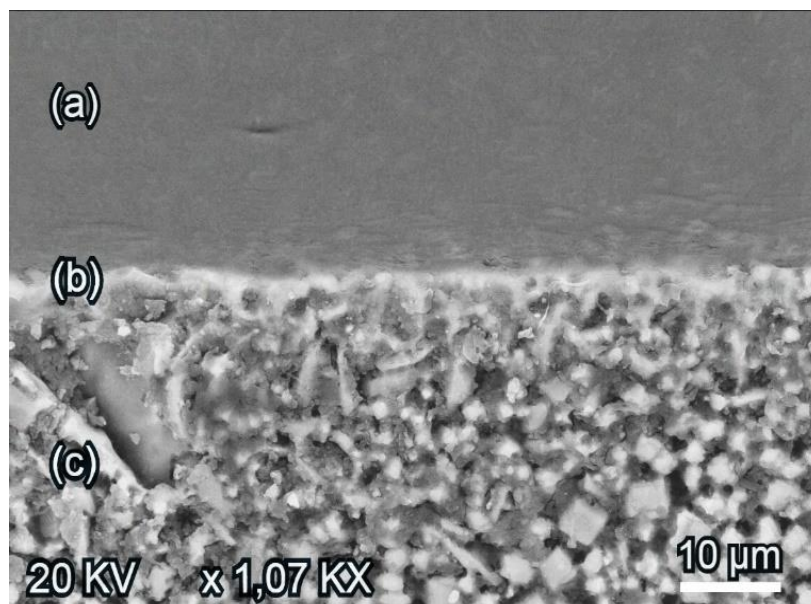


Fig.4.9 Imagen SEM transversal de la película TiO<sub>2</sub>-E-450 a) aire b) película de TiO<sub>2</sub> c) vidrio

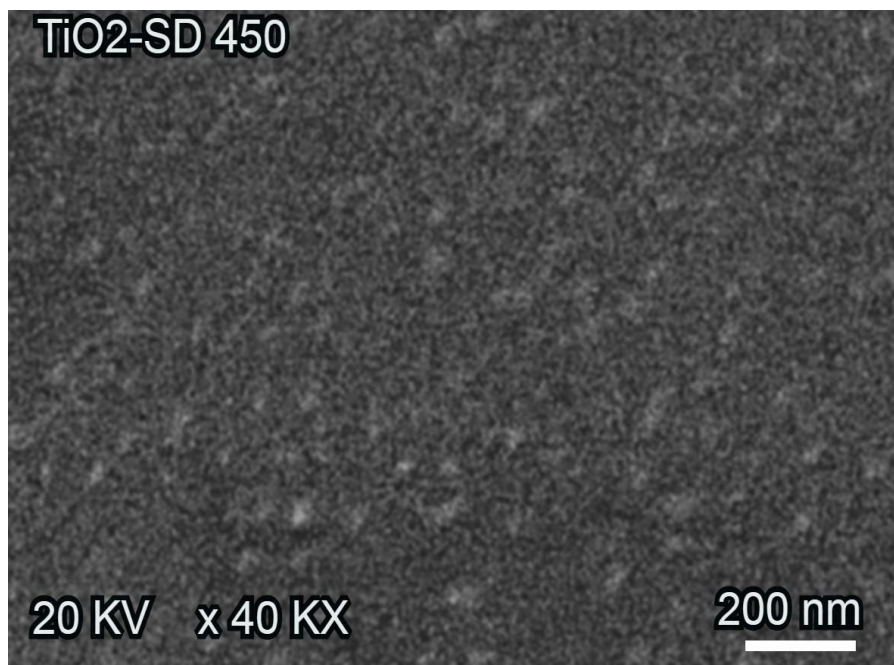


Fig. 4.10. Imagen SEM TiO<sub>2</sub> SD-450°C

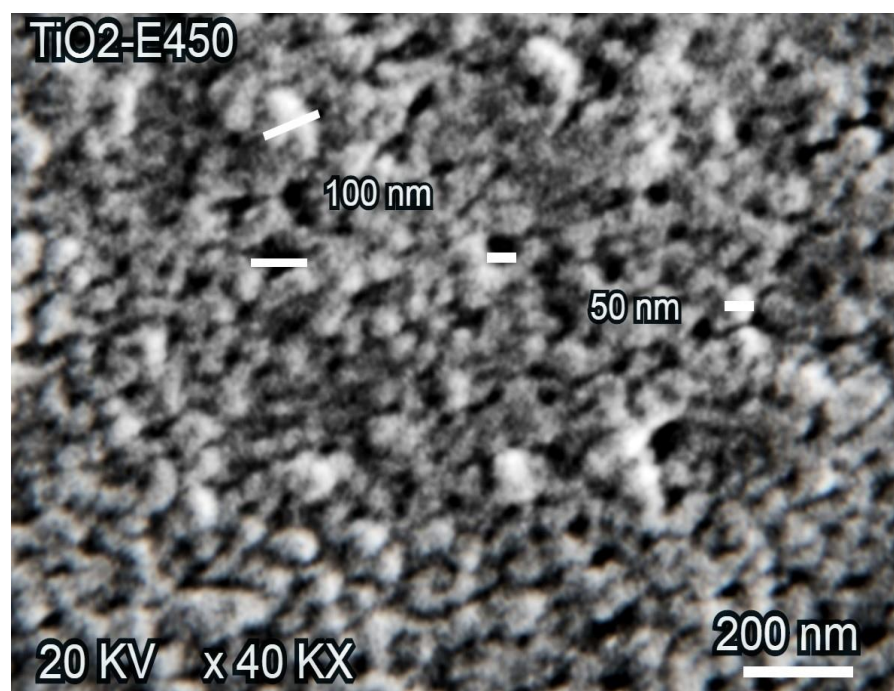


Fig. 4.11. Imagen SEM TiO<sub>2</sub>-E 450°C

Las figuras 4.10 y 4.11, muestran imágenes SEM de las películas de  $\text{TiO}_2$ -SD y  $\text{TiO}_2$ -E recocidas a  $450^\circ\text{C}$  respectivamente. En ambas películas se observan granos esféricos densamente empacados, con tamaños de grano por el orden de 10 nm para la película  $\text{TiO}_2$ -SD-450 y de 40 nm para la película  $\text{TiO}_2$ -E-450. Las películas exhiben una morfología homogénea, alta densidad superficial y no presentan fracturas. Se observó una distribución regular de tamaño de grano con forma esférica y abundante con algunos aglomerados.

En la figura 4.11 se observa que con la adición del EAcAc aumenta el tamaño promedio de grano de 10 nm (Fig. 4.10) a 40 y 80 nm aproximadamente. Se observan, además, poros con diámetros en el orden de 50-100 nm. La figura 4.12 muestra la imagen SEM de la superficie de la película de  $\text{TiO}_2$ -SD - $600^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, se observa alta densidad superficial con algunos aglomerados irregulares en comparación con la película  $\text{TiO}_2$ -SD- $450^\circ\text{C}$  donde se observa una distribución aleatoria e irregular de granos esféricos bien definidos de 10 nm aproximadamente distribuidos en capas primarias, (Fig. 4.10).

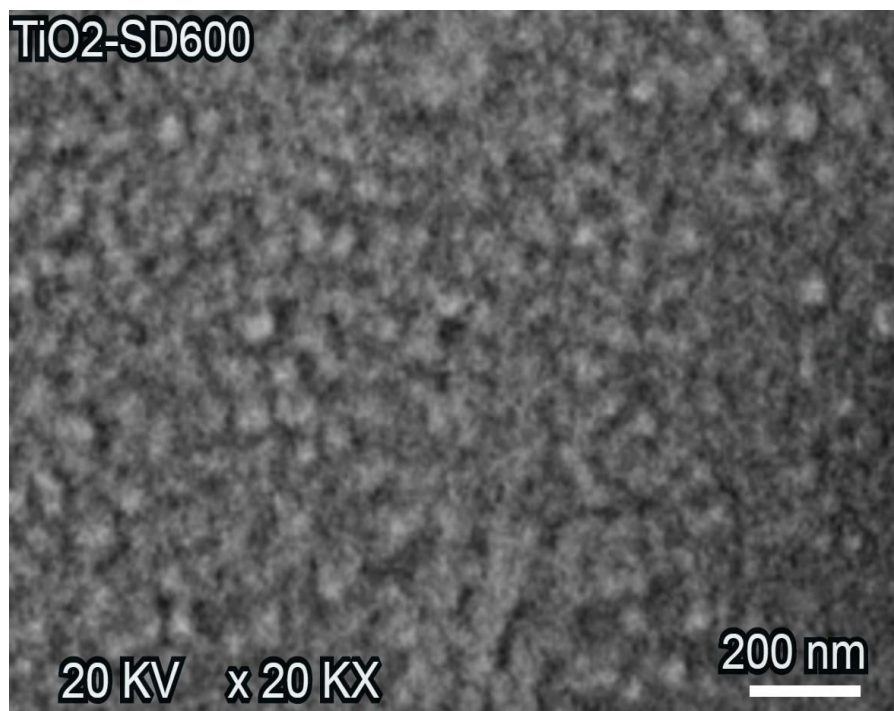
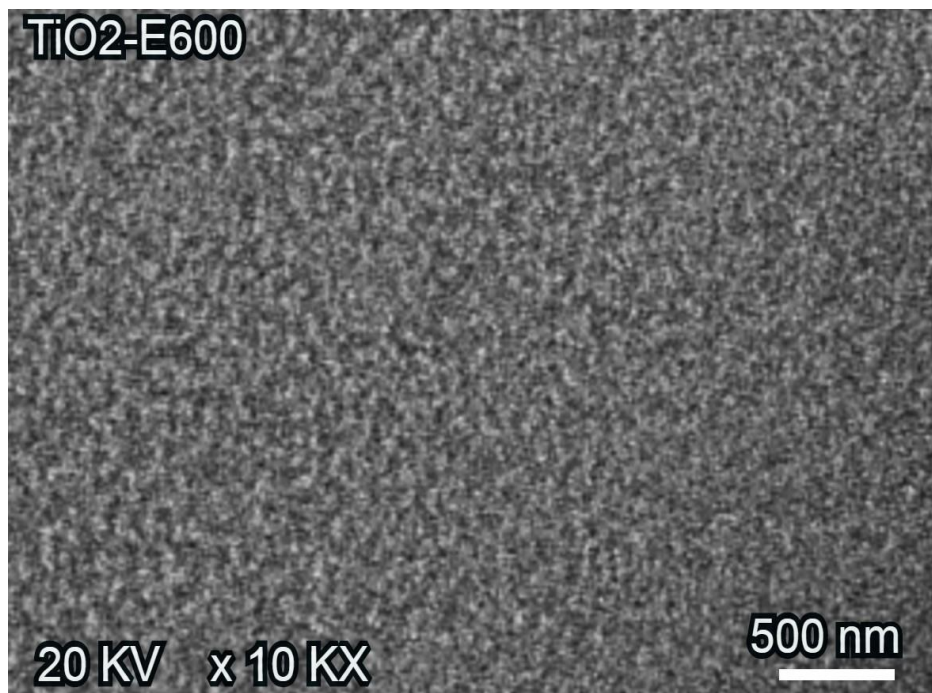


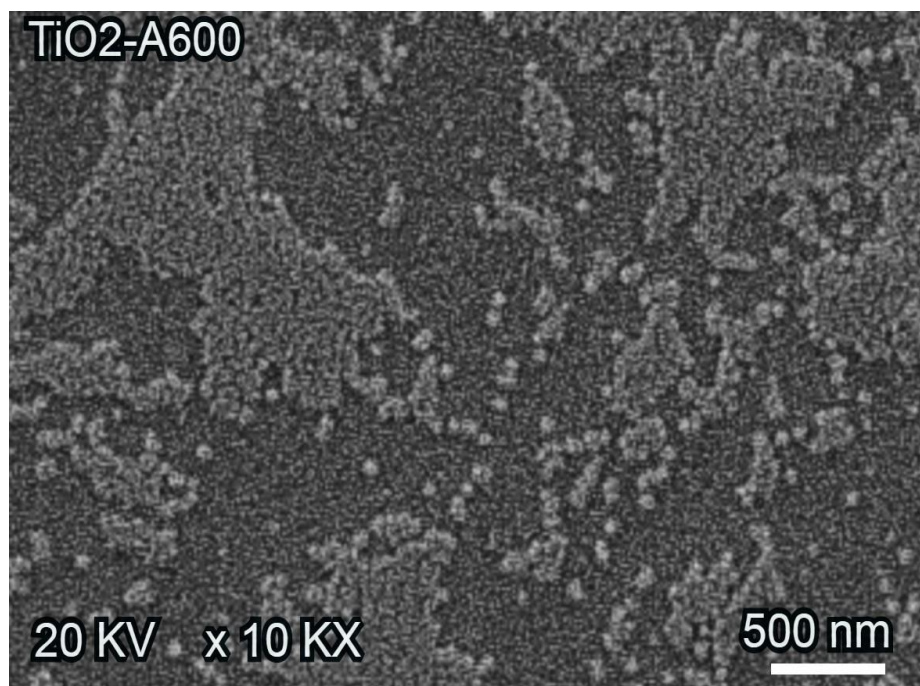
Fig. 4.12. Imagen SEM  $\text{TiO}_2$  SD-  $600^\circ\text{C}$





**Fig. 4.13. TiO<sub>2</sub>-E 600°C**

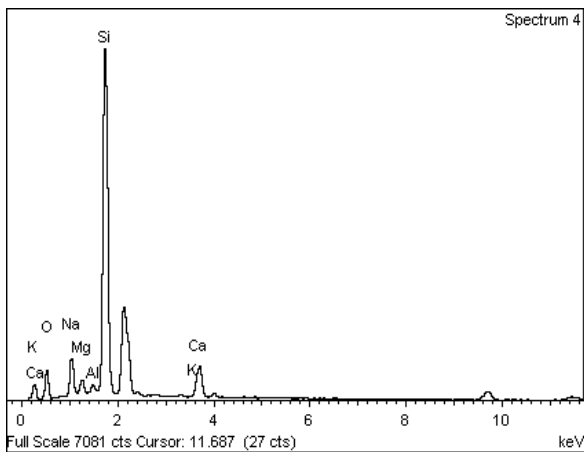
En la imagen de la película TiO<sub>2</sub>-E recocida a 600°C, (Fig. 4.13) se observa una morfología superficial homogénea con disminución de tamaño de grano. Se puede observar que en la superficie no se observan poros ni bordes de grano definidos. En la imagen de la película de TiO<sub>2</sub>-A recocida a 600°C (Fig. 4.14), se observa que con la adición del AcacH a esta temperatura, los granos varían de tamaño entre 10 nm para capas primarias y 68 nm en capas superiores. En estas películas se observó sobre la superficie secciones con más recubrimiento con aglomeraciones de partículas finas (nucleación por islas). También se observaron zonas con poco recubrimiento.



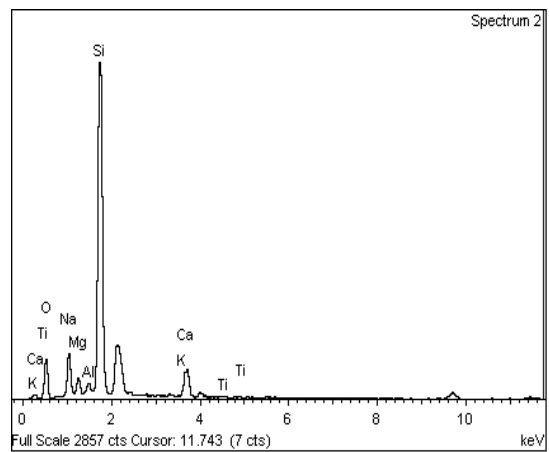
**Fig. 4.14. TiO<sub>2</sub>-A 600°C**

Se puede destacar que las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas presentaron una morfología superficial con buena adherencia al sustrato y sin fracturas a las temperaturas estudiadas. Las películas TiO<sub>2</sub>-SD recocidas a 450°C presentaron una distribución granular regular, es decir, en toda la superficie se observaron granos en el orden de 10 nm, mientras que las películas TiO<sub>2</sub>-E a esta temperatura, exhibieron alta porosidad de la superficie. Al aumentar la temperatura a 600°C, se observa una distribución regular de aglomerados, no se observan granos esféricos, sino aglomerados de mayor tamaño. El tamaño de los granos fue de 40-60 nm aproximadamente para las películas de TiO<sub>2</sub>-E-600. Para las películas TiO<sub>2</sub>-A-600, los recubrimientos fueron más irregulares y presentaron tamaños de granos mayores, con algunas zonas con poco recubrimiento.

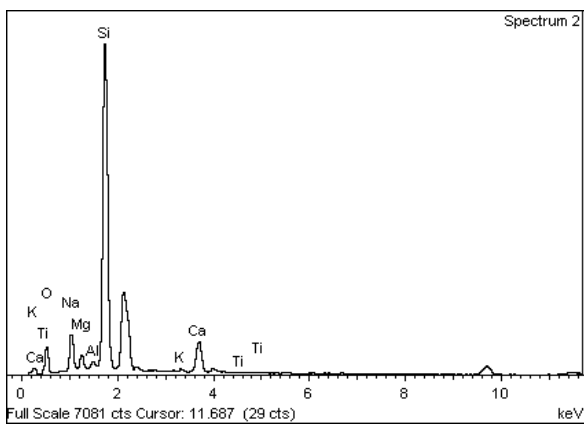
Por otro lado, el análisis por EDS obtenido de las diferentes películas de TiO<sub>2</sub>, confirmó la presencia de titanio sobre la superficie (Fig. 4.15), además de elementos como, silicio (Si), calcio (Ca), potasio (K), oxígeno (O), magnesio (Mg) y sodio (Na), los cuales son propios del sustrato utilizado. Se corroboró además que las películas tenían poco espesor ya que la contribución del silicio del sustrato afectó la determinación de titanio.



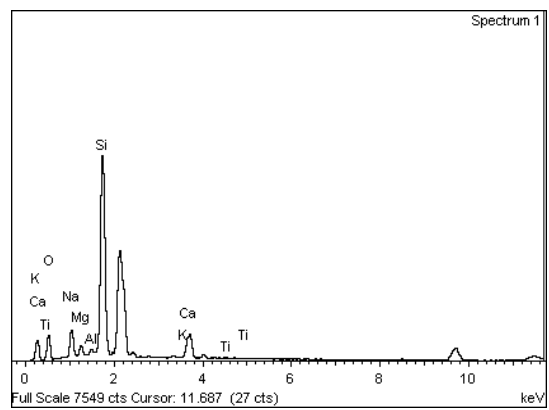
TiO<sub>2</sub>-SD-450°C



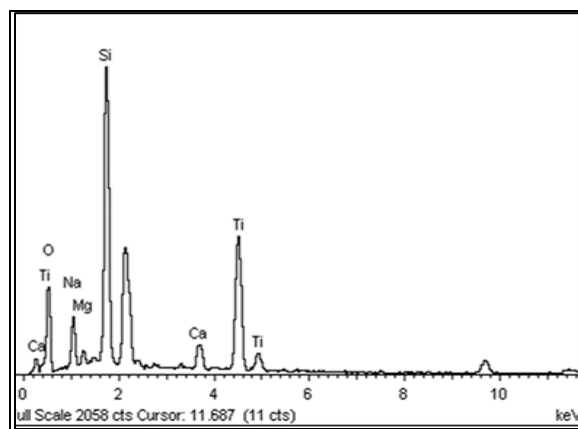
TiO<sub>2</sub>-E-450°C



TiO<sub>2</sub>-A-600°C



TiO<sub>2</sub>-E-600°C



TiO<sub>2</sub>-SD-600°C

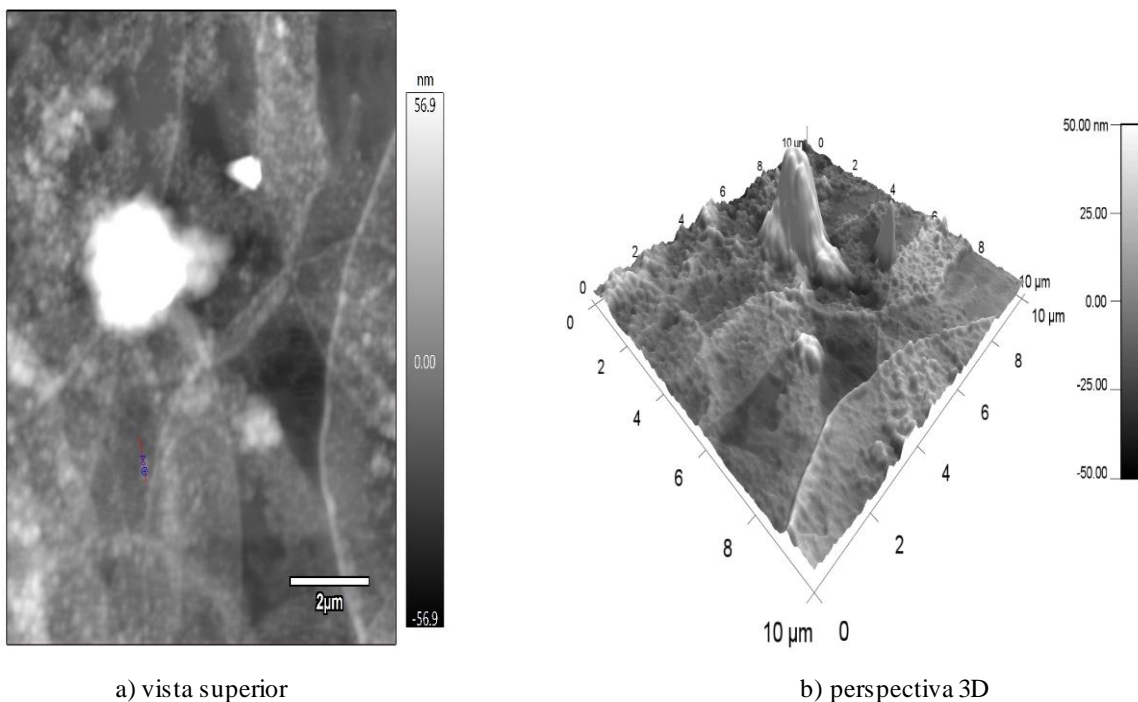
**Fig. 4.15** Análisis EDS para las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas



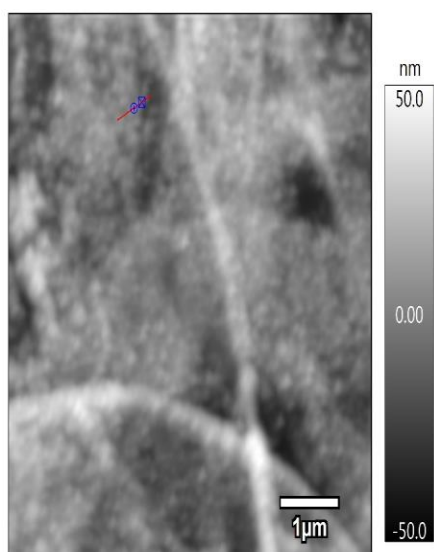
Estos resultados coinciden con otros estudios donde reportaron que el porcentaje obtenido por EDS estaba fuera de los valores que esperaban (Hincapié S., 2018 y Reyes A., 2015, Galvis J., et.al., 2009). Es importante mencionar que este ensayo es semicuantitativo, y en él se toma en cuenta el aporte de oxígeno al oxidarse la película con el aire.

### 4.2.3 Microscopía de Fuerza atómica

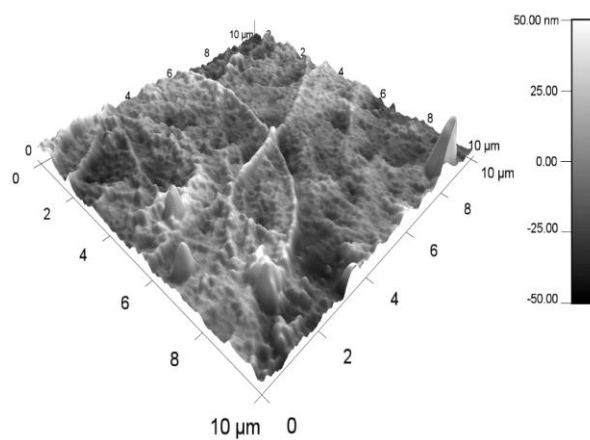
Con el propósito de analizar de forma complementaria la superficie de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $600^\circ\text{C}$ , se realizó un estudio por microscopía de fuerza atómica. Las imágenes AFM 4.16, 4.17 y 4.18 muestran diferentes topografías en cada una de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas.



**Fig.4.16 Imagen AFM de la película  $\text{TiO}_2$ -SD-600°C**

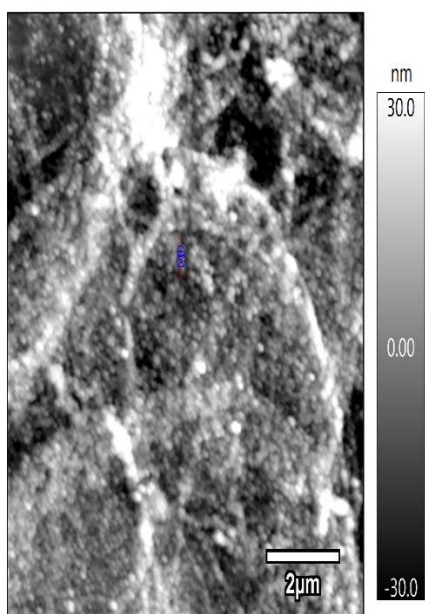


a) vista superior

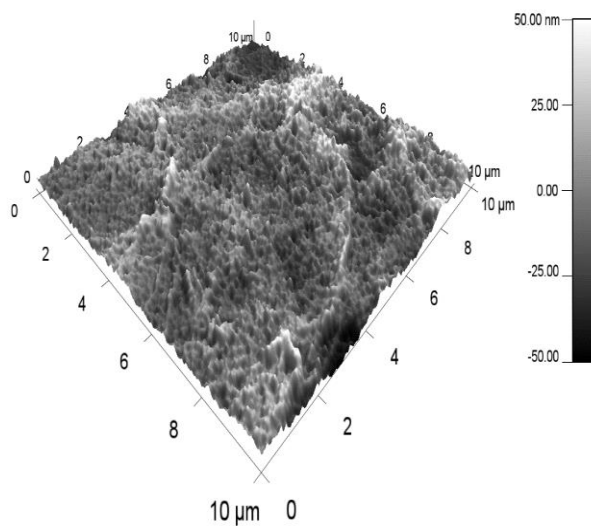


b) perspectiva 3D

**Fig.4.17 Imagen AFM de TiO<sub>2</sub>-A-600°C**



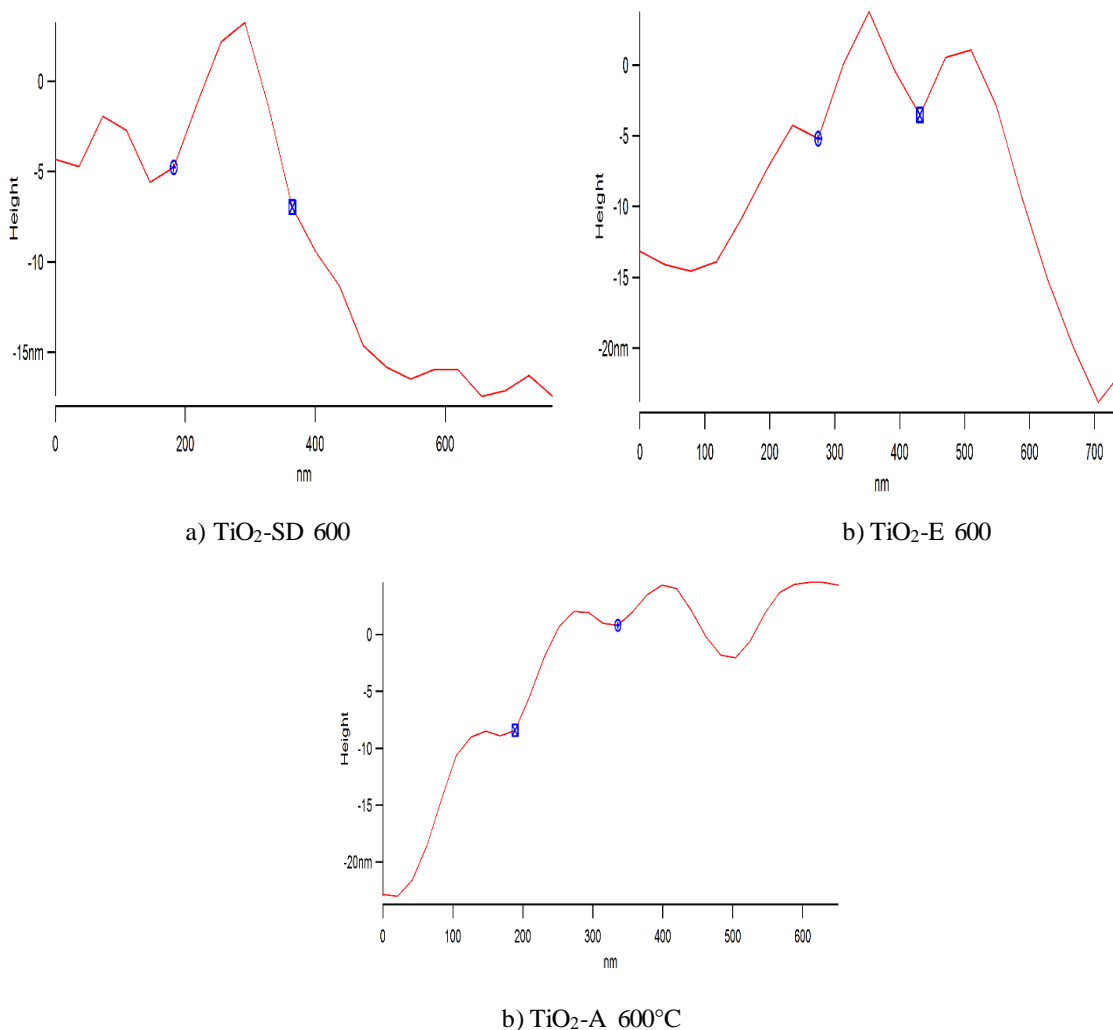
a) vista superior



b) perspectiva 3D

**Fig.4.18 Imagen AFM de la película TiO<sub>2</sub>-E-600°C**

La imagen AFM de la película  $\text{TiO}_2$ -E-  $600^\circ\text{C}$  (Fig.4.18) fue la más homogénea al presentar mayor distribución regular de granos esféricos en comparación con las películas  $\text{TiO}_2$ -SD (Fig.4.16) y  $\text{TiO}_2$ -A (Fig.4.18) recocidas a la misma temperatura. La película que presentó la mayor rugosidad fue  $\text{TiO}_2$ -SD  $600^\circ\text{C}$  (Rq.  $285,8 \text{ nm} + 33 \text{ nm}$ ), debido a la distribución irregular de los aglomerados, en comparación con las películas de  $\text{TiO}_2$ -E  $600^\circ\text{C}$  (Rq.  $63,6 \text{ nm} + 14,9 \text{ nm}$ ) y  $\text{TiO}_2$ -A  $600^\circ\text{C}$  (Rq.  $219,1 \text{ nm} + 17,3 \text{ nm}$ ). (Fig. 4.19)



**Fig. 4.19. Perfiles de rugosidad para las películas  $\text{TiO}_2$ - recocidas a  $600^\circ\text{C}$**

Estos resultados aportan nueva información sobre la preparación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  ya que anteriormente se había reportado rugosidad cuadrática media, inferior a  $1 \text{ nm}$ , y que

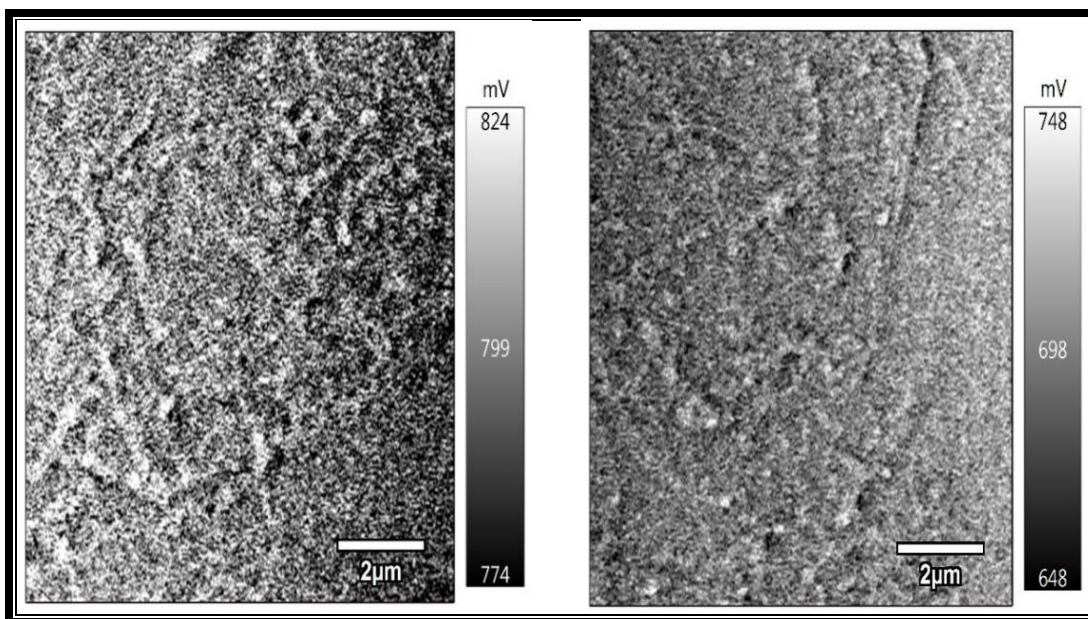
aumentaba con el incremento de la temperatura a 1.22nm (Jimmy Y. et.al., 2002 y Jiaguo Yu, et.al., 2002). Otras investigaciones habían reportado rugosidad de 0.33 nm sin forma definida en los granos por AFM y a una temperatura de recocido de 300°C (Flavia A et.al., 2017).

Estos resultados permiten observar a escala nanométrica como el agente estabilizante EAcAc incide directamente sobre la superficie de la película disminuyendo su rugosidad. En todas las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas se obtuvo una diferencia significativa de la rugosidad en comparación con el vidrio. Otros estudios también obtuvieron aumento pequeño de rugosidades sobre las superficies de las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas por rocío pirolítico para temperaturas de 250°C hasta 500°C (Castillo N. et.al., 2004).

Por otro lado, las medidas de función de trabajo obtenidas para las películas de TiO<sub>2</sub> resultaron en el rango reportado para el TiO<sub>2</sub> (Kashiwaya Shun., et.al., 2015; Smith G. et al., 2013). Esto indica que en efecto hay formación de una capa de TiO<sub>2</sub>. Además, se observa que la función de trabajo de las muestras TiO<sub>2</sub>-A-600 y la muestra TiO<sub>2</sub>-E-600 son muy similares, y que difieren en 0,4 eV respecto de la muestra TiO<sub>2</sub>-SD (Tabla 4.2). Esto podría deberse al método de preparación. Se ha reportado que algunas medidas de la función de trabajo para TiO<sub>2</sub> oscilan en el rango de 4.4 - 4.6 eV, dependiendo del tipo de estructura y la banda de alineamiento obtenida (Scanlon D. et.al., 2013; Smith G. et al., 2013).

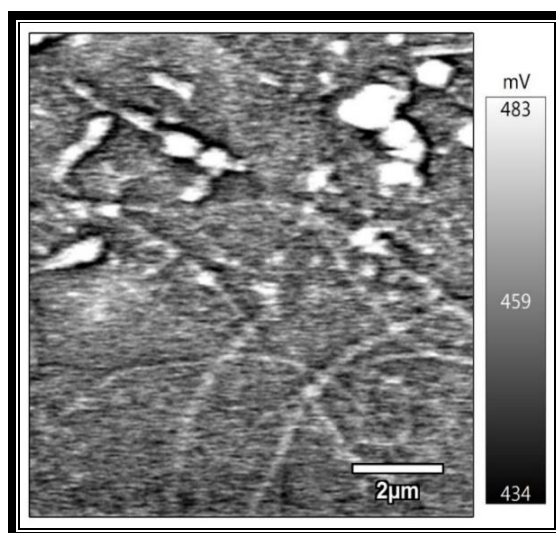
**Tabla 4.2: Función de trabajo para las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas a 600°C**

<b>Muestra</b>	<b>WF (eV)</b>	<b>DE (eV)</b>
TiO <sub>2</sub> -A-600	4,4774	0,0846
TiO <sub>2</sub> -E-600	4,3534	0,1044
TiO <sub>2</sub> -SD-600	4,7380	0,0237



**Fig. 4.20. Potencial de superficie para TiO<sub>2</sub>-E 600°C**

**Fig. 4.21. Potencial de superficie para TiO<sub>2</sub>- A 600°C**



**Fig. 4.22. Potencial de superficie para TiO<sub>2</sub>-SD 600°C**

Las imágenes 4.20, 4.21, y 4.22 corresponden a los distintos potenciales superficiales de las películas de TiO<sub>2</sub> recocidas a 600°C, obtenidas por AFM. Para la película TiO<sub>2</sub>-E-600, (Fig. 4.20) se observó el mayor potencial de superficie (824 mV), probablemente por la

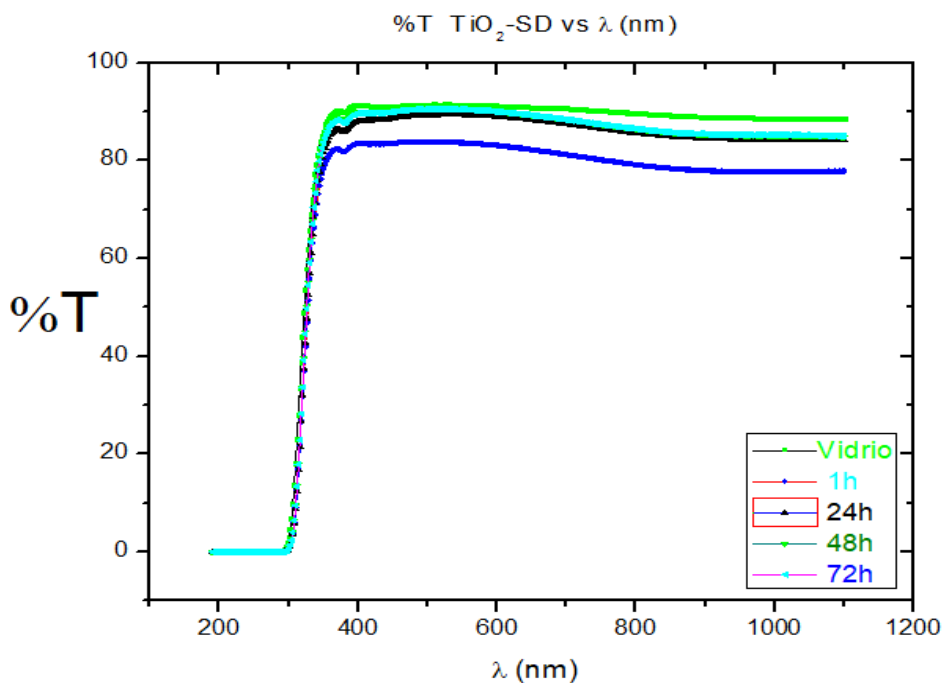
redistribución de carga a lo largo de los ejes de los enlaces Ti-O por la mayor homogeneidad de la morfología superficial, lo que contribuye a la estabilidad del aglomerado.

Se ha reportado que la carga de electrones se transfiere a los átomos superficiales de oxígeno, el aglomerado se vuelve catiónico, por lo que el enlace del aglomerado en la superficie del  $\text{TiO}_2$  es catiónico (Delgado A., 2008). La presencia de vacantes de oxígeno (imperfecciones) en la superficie del  $\text{TiO}_2$  no contribuye a estabilizar una distribución uniforme de las partículas, es decir, cuando hay huecos e imperfecciones se favorece la formación de aglomerados sobre partículas de menor tamaño distribuidas uniformemente.

Esto es importante cuando se realizan estudios cinéticos de adsorción fotocatalítica donde se emplean estrategias para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico (Delgado A., 2008).

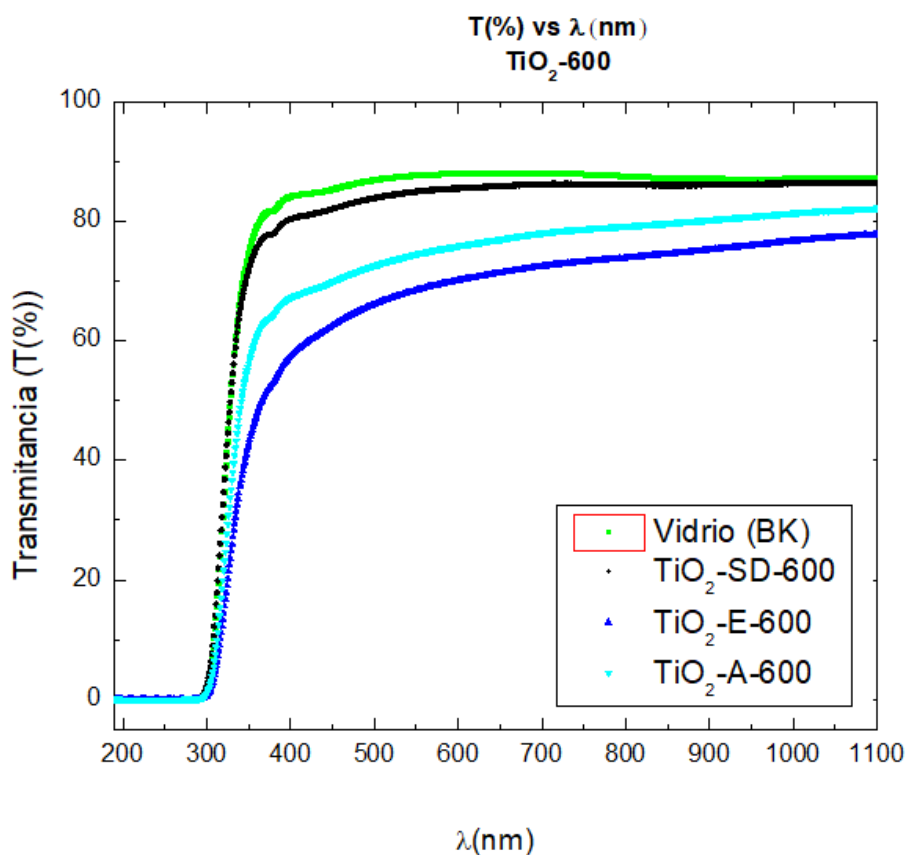
#### 4.2.4 Espectroscopía UV-Visible

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia para evaluar el comportamiento óptico de las películas.



**Fig. 4.23. Espectros de transmitancia de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ -SD-450°C con diferentes períodos de envejecimiento de la solución precursora.**

Los espectros de transmitancia obtenidos no mostraron franjas de interferencia, sino una curva suave lo que concuerda con los resultados reportados por Otálora D. et.al., 2015; Otálora D., 2014; Quirós H. et.al., 2014; Tucto K., 2012; Saniz M., 2012; entre otros.



**Fig. 4.24. Espectros de transmitancia de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>-SD-600°C, TiO<sub>2</sub>-E- 600°C y TiO<sub>2</sub>-A- 600°C**

Visualmente las películas presentaron una superficie lisa con un recubrimiento no homogéneo (se observaron algunas zonas más opacas). Las películas presentaron buena adherencia al sustrato, sin embargo, el recubrimiento de las películas depositadas a 450°C se desprendía con la prueba de la cinta adhesiva a diferencia de las depositadas a 600°C. Los espectros de transmitancia para las películas depositadas a 600°C (Fig. 4.24) presentaron menor transmitancia que las películas depositadas a 450°C, (alrededor de un 70%), lo que indica que el aumento de la temperatura de recocido favorece la formación de partículas pequeñas que aumentan la dispersión de la luz y reducen la transmitancia de las películas obtenidas. (Bedoya A., 2015) Además, la película de TiO<sub>2</sub>-A-600 fue la que presentó menor

transmitancia a 24 h de envejecimiento de la solución precursora en comparación con la película de TiO<sub>2</sub>-E-600.

Los espectros observados corresponden al comportamiento de transiciones ópticas complejas (directas permitidas e indirectas permitidas), del TiO<sub>2</sub> (Valencia S. et.al., 2010). Se puede observar para todas las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas, máximos de absorción cercanos a 300 nm, este comportamiento es típico del TiO<sub>2</sub> el cual absorbe a longitudes de onda alrededor de 300 nm, que corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del espectro ultravioleta próximo. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco (Garcés L. et.al., 2004).

De los resultados de UV-Visible se obtuvo una curva suave para los espectros de transmitancia de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, para todas las condiciones de trabajo realizadas. Esto se puede atribuir al bajo espesor y a una alta rugosidad de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> obtenidas, lo cual ha sido señalado en estudios previos (Bedoya A., 2015).

Las películas obtenidas exhiben bordes de absorción agudos alrededor de 300 nm lo que caracteriza el tipo de transición electrónica que experimenta el TiO<sub>2</sub> en este tipo de sistemas (Guzmán A. et.al., 2007; Ochoa Y., et.al., 2010). Se obtuvo un porcentaje de transmitancia promedio en la región visible de 89.9% para las películas de TiO<sub>2</sub>-SD- 450, mientras que para las películas de TiO<sub>2</sub>-SD- 600 la transmitancia promedio fue de 84,3%, lo que está asociado a una disminución de tamaño de grano por el aumento de temperatura. En las películas de TiO<sub>2</sub>-E-450, se obtuvo un 87,4% y para TiO<sub>2</sub>-E-600, la transmitancia promedio disminuyó a 67,4 %, sin embargo, las películas de TiO<sub>2</sub>-A-600 mostraron un valor promedio de transmitancia de 73,8% en la región visible. Los resultados revelan que las películas de TiO<sub>2</sub>-SD-450 fueron las que presentaron mayor transparencia en la región visible, en comparación con las demás películas obtenidas, lo que sugiere que a 600°C existe una tendencia a un reordenamiento de los granos, (Kumar M., 2011; Ochoa Y., et.al., 2010) y mayor homogeneidad de la superficie de la película de TiO<sub>2</sub> al adicionar el estabilizante (EAcAc).

Los valores de transmitancia obtenidos para las películas recocidas a 600°C fueron ajustados con el vidrio utilizando el programa refFIT (Fig. 4.25). Se obviaron los ajustes de las películas recocidas a 450°C debido al bajo espesor que presentaron.



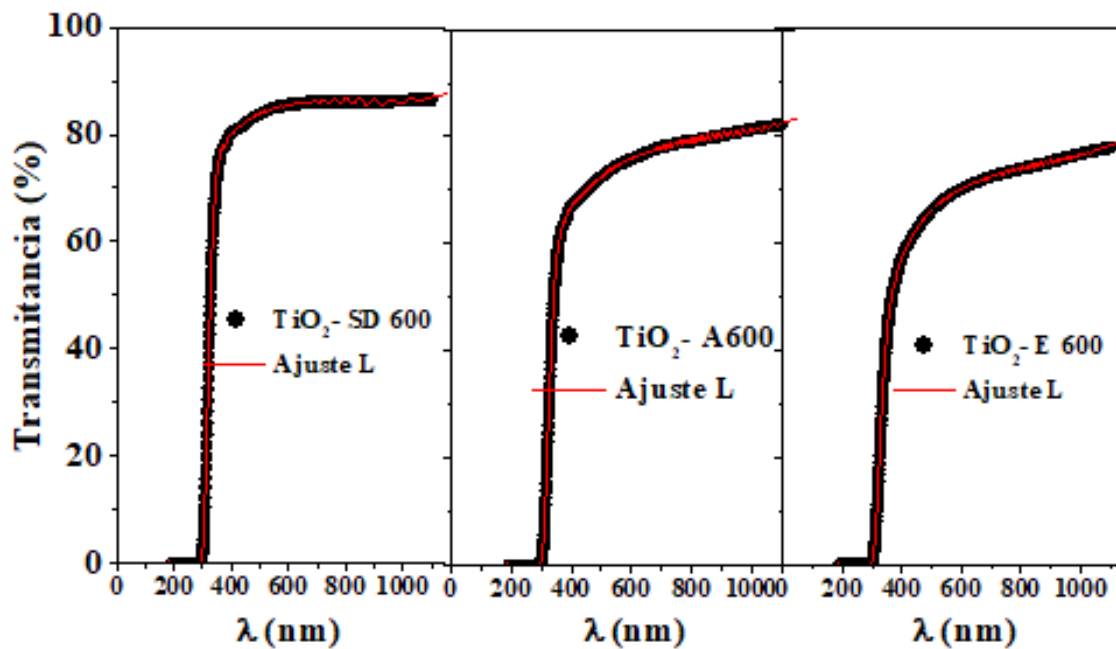


Fig. 4.25 Ajuste de las transmitancias de las películas TiO<sub>2</sub> recocidas a 600°C con la transmitancia del vidrio utilizando el programa refFIT.

La estimación del índice de refracción  $n$ , a partir de los espectros de transmitancia y ajustados con el programa refFIT (Kuzmenko A., 2004), muestra que para la película TiO<sub>2</sub>-SD-600 a 300 nm se obtuvo menor índice de refracción (1.39), corroborando que esta película presentaba menor espesor. Para la película TiO<sub>2</sub>-E-600 aumenta a 1.47 y para TiO<sub>2</sub>-A-600 aumenta a 1.54 aproximadamente (Fig. 4.26). Estos valores son menores de los reportados para el TiO<sub>2</sub> en bulto, ya que la porosidad de la película disminuye la dispersión de la luz.

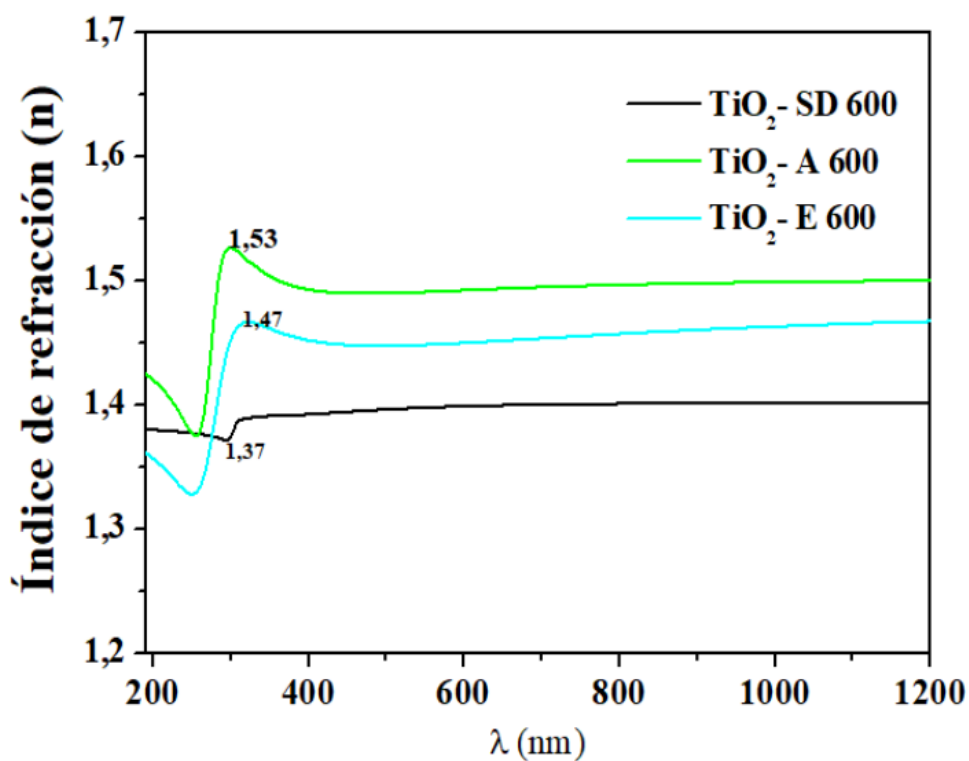


Fig. 4.26 índice de refracción de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a  $600^\circ\text{C}$

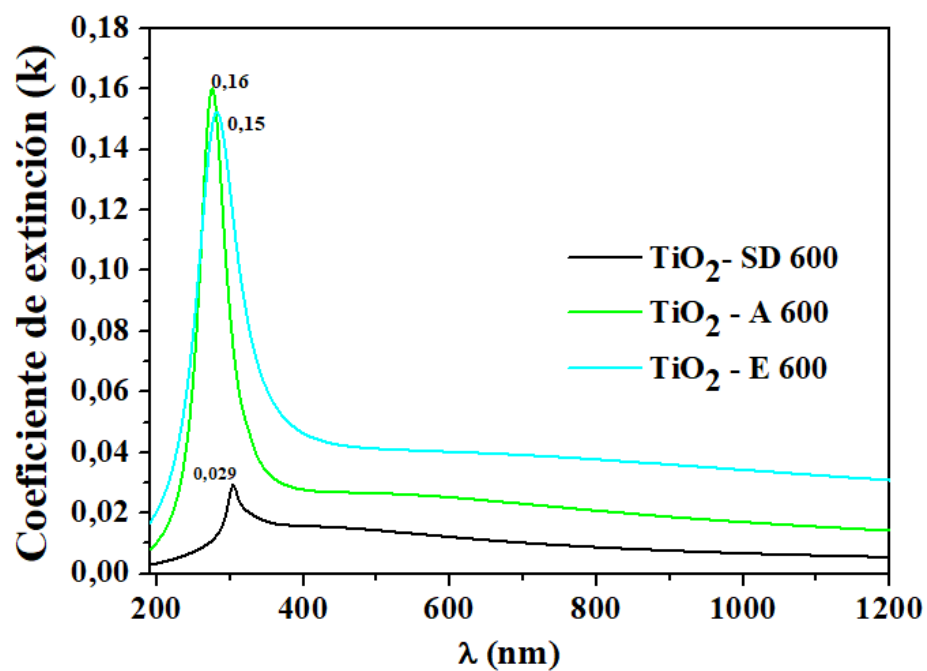
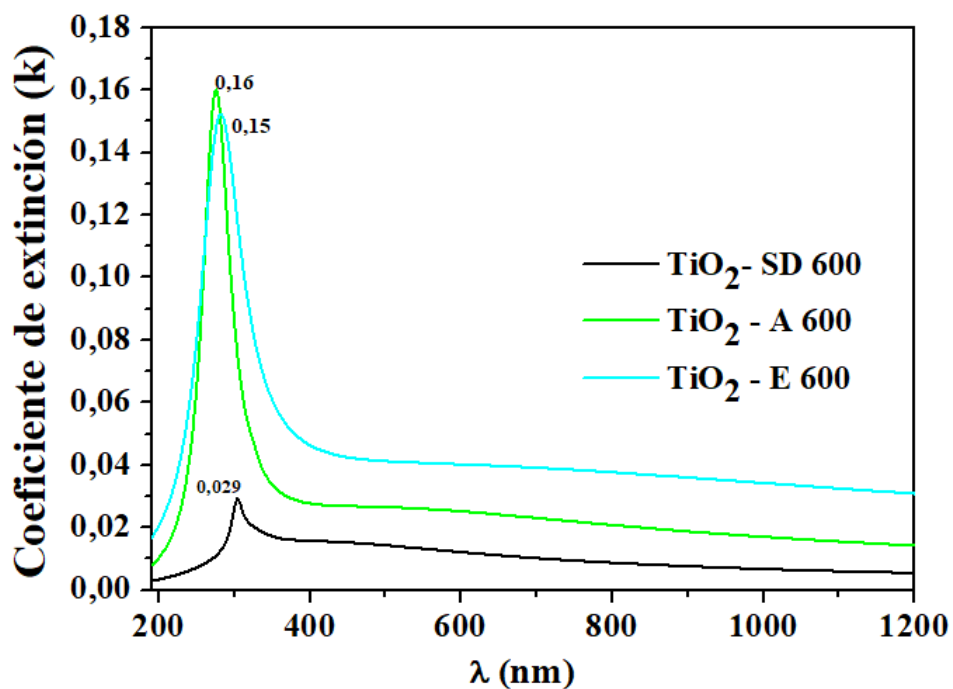


Fig. 4.27 Coeficiente de extinción de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a  $600^\circ\text{C}$

En la Fig. 4.27 se puede observar que el coeficiente de extinción  $\kappa$ , también experimenta una reducción para la película  $\text{TiO}_2\text{-SD-600}$  (0,029) respecto a las películas  $\text{TiO}_2\text{-E-600}$  (0.15) y  $\text{TiO}_2\text{-A-600}$  (0.16), lo que está relacionado con la rugosidad superficial de la película (Bedoya A., 2015).

De igual forma, la Fig. 4.28 muestra cómo favorece la adición de agentes estabilizantes la conductividad de las películas de  $\text{TiO}_2$ . Para las películas  $\text{TiO}_2\text{-SD-600}$  la conductividad fue de 43.6 S/cm, mientras que para las películas  $\text{TiO}_2\text{-E-600}$  y  $\text{TiO}_2\text{-A-600}$  fue de 251 S/cm y 281 S/cm respectivamente. Estos resultados revelan que, a 600°C, la adición de agentes estabilizantes mejora la obtención de las constantes ópticas y el comportamiento de la película en general.



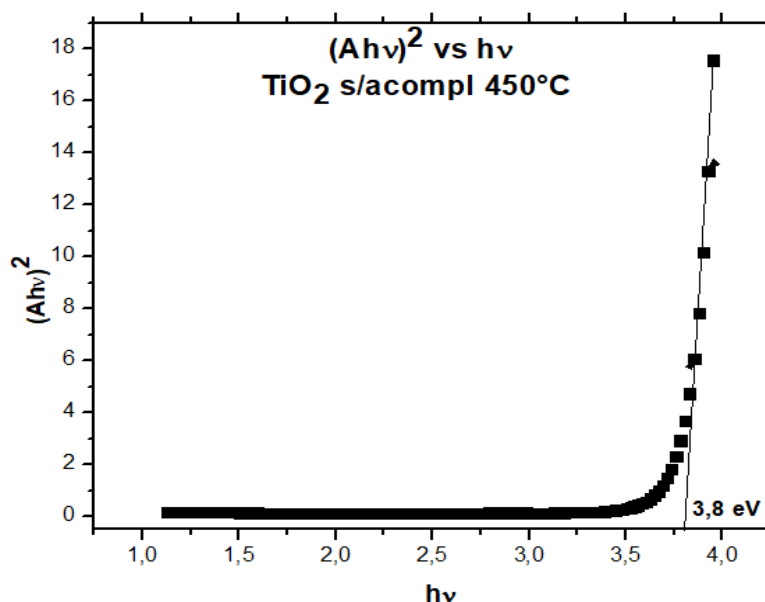
**Fig. 4.28 Coeficiente de extinción de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a 600°C**

Los resultados que se muestran en las Fig. 4.26, 4.27 y 4.28 corroboran lo observado en los espectros de transmitancia, ya que la absorción de radiación del  $\text{TiO}_2$  se lleva a cabo en la región del ultravioleta alrededor de los 300 nm. Esto se encuentra en correspondencia con

el hecho de que el espectro de absorción en un semiconductor viene dado por una caída abrupta de la absorción cercana al valor de la brecha prohibida  $gap$ , debido a que la energía de la luz incidente hace que se sucedan transiciones de electrones de la parte superior de la banda de valencia, los cuales son promovidos a la banda de conducción generando una producción de pares electrón-hueco (Quiróz H. 2014).

En cuanto al cálculo del ancho de banda ( $E_g$ ), el método de ajuste seleccionado en este trabajo se basa en la representación de  $(Ah\nu)^2$  frente a  $h\nu$ . A partir de esta curva se toma el punto de inflexión donde se observa el cambio de la pendiente. Se extrapola este punto de inflexión hasta el eje X y se toma el valor del punto de corte que corresponde al ancho de energía de banda.

En la figura 4.29 se observa el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) estimado de la película  $TiO_2$ -SD- 450°C, se observa que para transiciones directas ( $n=2$ ) fue de 3,80 eV.



**Fig. 4.29  $E_g$   $TiO_2$  SD a 450°C  $n=2$**

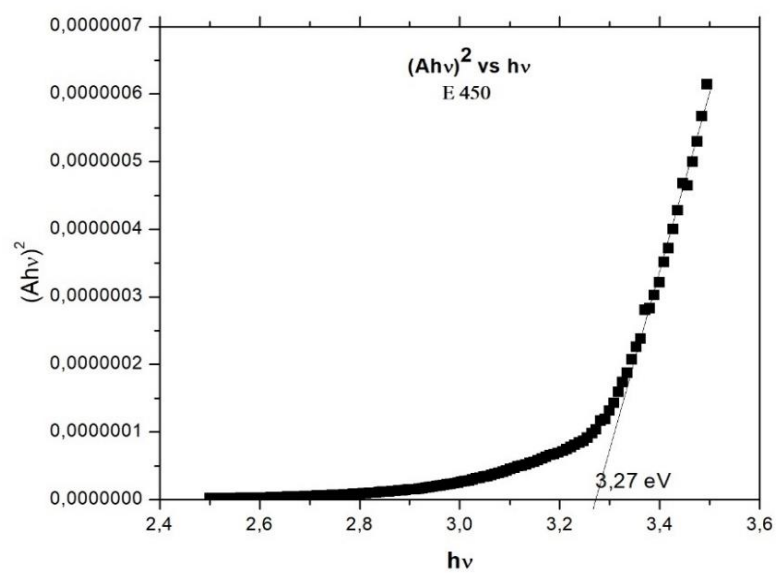


Fig. 4.30  $E_g \text{ TiO}_2$  E- $450^\circ\text{C}$   $n=2$

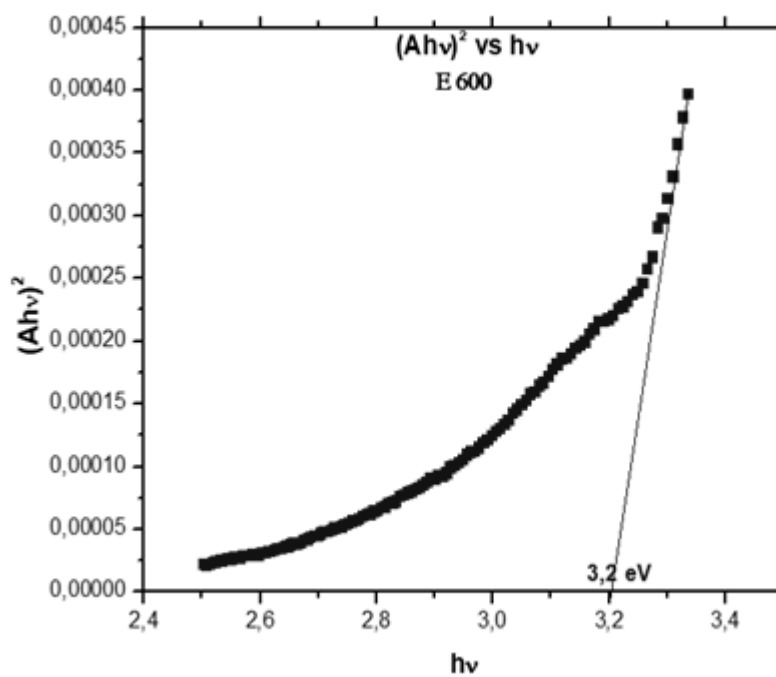


Fig. 4.31  $E_g \text{ TiO}_2$ -E  $600^\circ\text{C}$  ( $n=2$ )

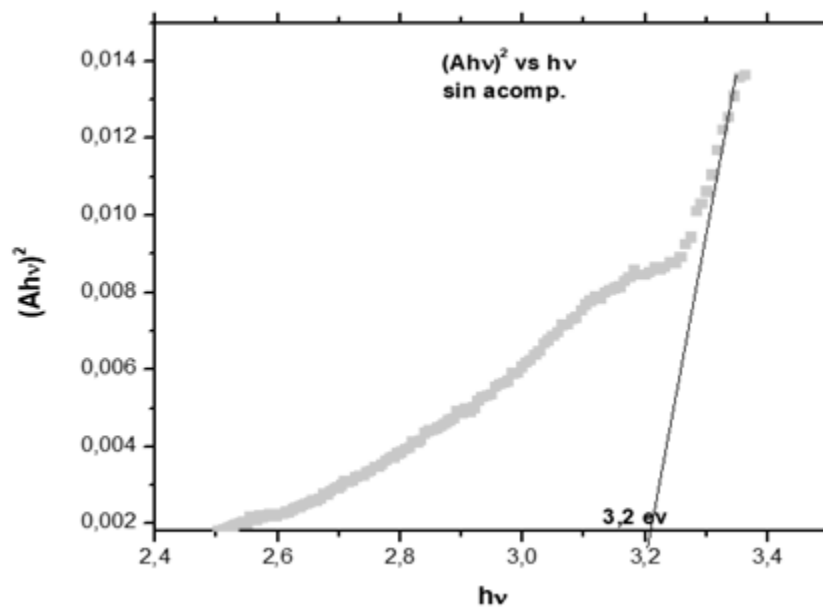


Fig. 4.32 E<sub>g</sub> TiO<sub>2</sub> SD- 600°C (n=2)

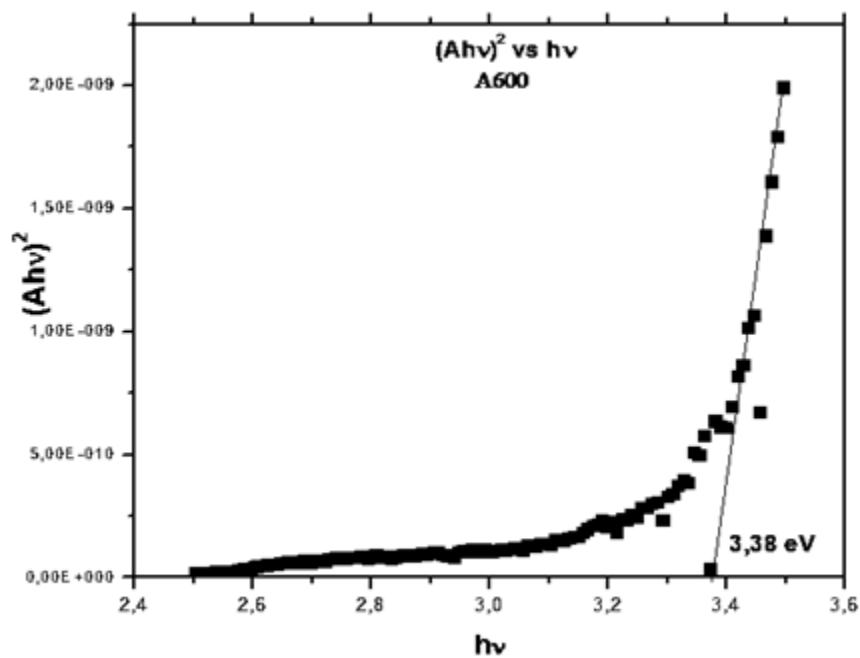


Fig. 4.33 E<sub>g</sub> para TiO<sub>2</sub>-A-600°C (n=2)

En las figuras 4.29 y 4.32, se muestran los  $E_g$  obtenidos para las películas  $\text{TiO}_2$ -SD-450°C y  $\text{TiO}_2$ -SD-600°C respectivamente. Se puede observar cómo disminuye el ancho de banda de 3,80 eV a 3,20 eV por efecto del aumento de temperatura, lo que coincide con los resultados reportados por Nandag M. et.al., 2017; Muaz A. et.al., 2015; Bartic M. et. al. 2013; y Valencia S. et.al.,2010; entre otros.

Al comparar los  $E_g$  de las películas  $\text{TiO}_2$ -SD -450°C y  $\text{TiO}_2$ -E-450°C (Fig. 4.29 y 4.30), se observa que el ancho de banda disminuye de 3,80 eV a 3,27 eV con la adición del EAcAc y, al aumentar la temperatura a 600°C, disminuye de 3,27 eV a 3,20 eV respectivamente (Fig.4.30 y 4.31).

En los cálculos de  $E_g$  para las películas  $\text{TiO}_2$ -SD-600 y  $\text{TiO}_2$ -E-600 (Fig. 4.32 y 4.31) podemos observar que el valor se mantuvo en 3,20 eV a esta temperatura, sin embargo, para las películas  $\text{TiO}_2$ -A-600 aumentó a 3,38 eV (Fig. 4.33).

La tabla 4.3 resume los valores de las constantes ópticas obtenidas para las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas.

**Tabla 4.3 Anchos de banda, espesores y % de Transmitancia promedio (UV-vis) de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ . \*Determinado por refFIT**

Muestra	$E_g$ (eV) $n=2$	$n$	Espesor refFit (nm)	Espesor SEM (nm)	%T
$\text{TiO}_2$ -SD 450°C	3,80	*	96	*	89,849
$\text{TiO}_2$ -E 450°C	3,27	*	171	153	87,368
$\text{TiO}_2$ -SD 600°C	3,20	1.32	258	*	84,279
$\text{TiO}_2$ -E 600°C	3,20	1.47	311	249	67,346
$\text{TiO}_2$ -A 600°C	3,38	1.54	336	*	73,759

\* No se estimaron los valores indicados

## 4.2.5 Caracterización eléctrica

Se realizaron medidas eléctricas de las películas de  $\text{TiO}_2$  a temperatura ambiente para conocer el comportamiento resistivo de cada una y evaluar la influencia del agente estabilizante sobre el desempeño de las películas. La tabla 4.4 muestra la influencia del agente estabilizante sobre las resistividades de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas. Estos resultados muestran que la adición del agente estabilizante tiende a disminuir la resistividad eléctrica de la película en comparación con la película sin agente estabilizante. No se realizaron medidas de resistividad eléctrica a las muestras recocidas a  $450^\circ\text{C}$ , ya que su valor se encontraba en el límite de calibración del equipo: alrededor de  $10^{13}\Omega/\text{sq}$ . Los valores obtenidos sugieren que un recubrimiento de pocos nanómetros de espesor puede mejorar el desempeño del  $\text{SiO}_2$  en la utilización de transistores.

**Tabla 4.4 Resultados de Resistencia de hoja y conductividad para películas de  $\text{TiO}_2$  a  $600^\circ\text{C}$**

Muestra	$R_s$ ( $\Omega/\text{sq}$ )	$\Delta R_s$ ( $\Omega/\text{sq}$ )	T (nm)	$\rho$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\Delta \rho$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\sigma$ (S/m)	$\Delta \sigma$ (S/m)
$\text{TiO}_2\text{-SD-600}$	1,06E+08	1,53E+06	258	27,35	0,39	0,0366	0,0005
$\text{TiO}_2\text{-E-600}$	7,58E+07	2,63E+06	311	23.57	0,82	0,0424	0,0015
$\text{TiO}_2\text{-A-600}$	8,00E+07	1,15E+07	336	26.88	3,86	0,0372	0.0053

( $R_s$ : Resistencia de hoja; T: espesor;  $\rho$ : Resistividad;  $\sigma$ : Conductividad)

De los resultados obtenidos en las medidas eléctricas realizadas a las películas  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $600^\circ\text{C}$  se encontró que, el valor de resistividad para las películas de  $\text{TiO}_2$  sin adición ( $\text{TiO}_2\text{-SD-600}$ ) fue de 27,3 ( $\Omega \text{ m}$ ), sin embargo, en las películas ( $\text{TiO}_2\text{-E-600}$  y  $\text{TiO}_2\text{-A-600}$ ) los valores de resistividad disminuyeron ligeramente. (Tabla 4.4). Los resultados indicaron que la adición del estabilizante orgánico tiende a aumentar la conductividad de las películas de  $\text{TiO}_2$ .



#### 4.2.6 Actividad Fotocatalítica

Los resultados del ensayo preliminar de degradación de cromo VI por fotocátalisis, mostraron que las películas con mayor adsorción de Cr (VI) fueron las películas sin agente estabilizante y, a bajas temperaturas se observó mejor actividad fotocatalítica. Cabe señalar que la solución de cromo analizada fue de baja concentración, dado el espesor de las películas estudiadas y de igual manera la curva de trabajo fue de bajo rango para aumentar la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítica (Muñoz M., 2015).

Las películas de  $\text{TiO}_2\text{-E-450}$  y  $\text{TiO}_2\text{-E-600}$  sólo removieron un 4% de Cr (VI), mientras que con las películas  $\text{TiO}_2\text{-A-600}$  no se logró remover Cr (VI) bajo estas condiciones de trabajo. Por otro lado, para las películas  $\text{TiO}_2\text{-SD-450}$  y  $\text{TiO}_2\text{-SD-600}$  se obtuvo un 20 y 8% de remoción de Cromo (VI) respectivamente.

Anteriormente se había reportado un 21,5% de remoción de Cr (VI) para soluciones de 10 mg/L y que el porcentaje de remoción aumentaba hasta 96,4% para soluciones de 50 mg/L (Joshi K. et.al., 2011).

Pese a ello, es importante considerar que este es un ensayo inicial e innovador por lo cual no es posible generalizar respecto a qué parámetros (tiempo de exposición, concentración de solución, y propiedades morfológicas o estructurales) del  $\text{TiO}_2$  favorecen la adsorción de Cromo (VI) bajo luz UV. Los resultados evidencian que en el proceso fotocatalítico, la interacción entre el Cr (VI) y las películas de  $\text{TiO}_2$ , está condicionada por la porosidad de la película.

El propósito principal de esta prueba fue corroborar si las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas presentaban actividad fotocatalítica. La ventaja de la fotocátalisis heterogénea, en este caso, es que se emplean películas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizadas en un sustrato lo que facilita su remoción después del proceso y su inocuidad, ya que el  $\text{TiO}_2$  no es tóxico.

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

# Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  transparentes sobre sustratos de vidrio borosilicato haciendo uso de la técnica de rocío pirolítico. Se logró optimizar la deposición de las películas de  $\text{TiO}_2$  bajo las condiciones experimentales desarrolladas, estableciéndose un tiempo de envejecimiento de 24 horas para las soluciones precursoras, lo cual permitió obtener viscosidades adecuadas para la operación del sistema. El uso de agentes estabilizantes como el etilacetoacetato (EAcAc), en la solución precursora minimizó la precipitación del  $\text{TiO}_2$  durante varios días y permitió obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  más homogéneas.

La caracterización estructural por **DRX** evidenció la presencia de  $\text{TiO}_2$  de naturaleza amorfa sobre la superficie del vidrio en las condiciones de trabajo utilizadas.

La caracterización morfológica por **SEM** evidenció una morfología superficial con buena adherencia al sustrato y sin fracturas. Las muestras recocidas a  $450^\circ\text{C}$  presentaron una distribución granular regular en  $\text{TiO}_2\text{-SD-450}$ , con granos menores a 40 nm aproximadamente, mientras que las películas  $\text{TiO}_2\text{-E-450}$ , exhibieron crecimiento de granos en el rango de 40 a 60 nm y alta porosidad de la superficie. Al aumentar la temperatura a  $600^\circ\text{C}$ , las películas  $\text{TiO}_2\text{-E-600}$ , mostraron una distribución irregular de granos de mayor tamaño entre 40 -80 nm y con aglomerados, mientras que en las de  $\text{TiO}_2\text{-A}$  se mostró poco recubrimiento con algunos aglomerados de mayor tamaño. Además, el análisis realizado por **EDS** corroboró que las películas fueron de poco espesor y que los recubrimientos no fueron superficialmente homogéneos. Se determinó que las películas con mayor porcentaje atómico de titanio fueron las preparadas sin adición y recocidas a  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{TiO}_2\text{-SD-600}$ ).

Por **AFM** se observó que las películas de  $\text{TiO}_2$ , exhiben alta rugosidad probablemente por la influencia de la humedad del aire utilizado como gas acarreador durante el proceso de deposición. La película  $\text{TiO}_2\text{-E-600}$  fue más homogénea con respecto a  $\text{TiO}_2\text{-SD-600}$  y  $\text{TiO}_2\text{-A-600}$ , mientras que la topografía de las películas de  $\text{TiO}_2\text{-SD-450}$  y  $\text{TiO}_2\text{-E-450}$  fue muy similar al sustrato. La transición entre crecimiento de capa por capa y de islas se observó

más para las películas  $\text{TiO}_2\text{-A-600}^\circ\text{C}$ , además se observó cierta tendencia a cristalización pero con una distribución irregular de aglomerados sobre la superficie de la película. El valor de la función de trabajo obtenida corroboró que en efecto había un recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie.

Por **UV-Visible** no se obtuvieron franjas de interferencia en los espectros de transmitancia de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , en ninguna de las condiciones de trabajo realizadas. Esto se puede atribuir a la falta de uniformidad superficial y a la rugosidad de las películas delgadas, se observaron bordes de absorción agudos alrededor de 300 nm lo que caracteriza el tipo de transición electrónica que experimenta el  $\text{TiO}_2$  en este tipo de sistemas. Se obtuvo que las películas  $\text{TiO}_2\text{-SD-450}$ , exhibieron mayor transmitancia en la región visible (89.9%), probablemente debido a su bajo espesor y poca homogeneidad, mientras que los % de T para las películas  $\text{TiO}_2\text{-E-600}$  y  $\text{TiO}_2\text{-A-600}$  disminuyeron (67,4 % y 73,8%) respecto a la película  $\text{TiO}_2\text{-SD-600}$  (84,3%). Las constantes ópticas extraídas de los espectros de transmitancia, por el programa refFIT, permitieron relacionar la rugosidad con los índices de refracción y coeficientes de extinción de las películas. A menor rugosidad, mayor índice de refracción y coeficiente de extinción.

Los valores de ancho de banda estimados fueron mayores (3.8 eV) para las películas  $\text{TiO}_2\text{-SD 450 }^\circ\text{C}$  y disminuye a 3.2 eV, tanto al incrementar la temperatura de recocido de  $450^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ , como al utilizar agentes estabilizantes (EAcAc y AcacH) durante la síntesis. Estas características se atribuyen a mejor ordenamiento y mayor distribución de los granos sobre la superficie de la película. El valor de 3,2 eV obtenido para las películas de  $\text{TiO}_2$ , corresponde a la estructura anatasa reportado en la literatura.

De las medidas eléctricas se obtuvo que la adición de agentes estabilizantes disminuye ligeramente la resistividad de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .

Las películas de  $\text{TiO}_2\text{-SD-450}$  presentaron mayores indicios de actividad fotocatalítica y, a pesar de los resultados que se obtuvieron con los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ , cabe concebir mejoras adicionales que favorezcan el proceso fotocatalítico, controlando los parámetros cristalinos y la estructura, tales como la superficie específica, porosidad, volumen y

distribución de tamaño de poro. De esta forma, sería posible aumentar la selectividad de las moléculas contaminantes en el proceso, favoreciendo la accesibilidad a los sitios activos de la película de  $\text{TiO}_2$  evitando la obstrucción de los poros.

De forma general se puede destacar que las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  son amorfas depositadas a  $250^\circ\text{C}$  por rocío pirolítico. Además, las superficies de las películas no fueron homogéneas y presentaron alta rugosidad superficial, y a  $450^\circ\text{C}$  presentaron mayor porosidad y menor espesor. Las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de las películas de  $\text{TiO}_2$  dependen principalmente de la temperatura de deposición. Para bajas concentraciones de solución precursora, un incremento de temperatura de recocido de  $450^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$  mejoró las propiedades morfológicas y disminuyó el ancho de banda. Sin embargo, las películas de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $450^\circ\text{C}$  y sin adición ( $\text{TiO}_2\text{-SD-450}$ ) presentaron mayor actividad fotocatalítica (20% de remoción aproximadamente) después de 1h de exposición a la luz UV. La temperatura de deposición y la de recocido afectan la porosidad de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .

# Recomendaciones

Algunas recomendaciones que surgen de esta investigación son:

- Realizar este estudio a mayor temperatura de deposición, de tal manera que se favorezca la formación de fases cristalinas de las películas de  $\text{TiO}_2$  para estudiar otras posibles aplicaciones de las películas obtenidas.
- Realizar este estudio con otra técnica de deposición que permita obtener mayores espesores de las películas de  $\text{TiO}_2$  para tener un intervalo más grande de información referente a la influencia del espesor sobre las propiedades de la película obtenida.
- Realizar medidas de espesor de las películas depositadas utilizando un perfilómetro para obtener valores experimentales de los espesores de las capas de las películas obtenidas y compararlos con los otros métodos.
- Estudiar el efecto de vacancias tanto de titanio como de oxígeno en las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .
- Realizar estudios de la cinética de adsorción fotocatalítica de Cr (VI), utilizando diferentes concentraciones de solución y tiempos de exposición a luz UV.
- Estudiar el comportamiento de las propiedades ópticas, morfológicas, y estructurales de las películas expuestas a la solución de Cromo VI, a diferentes períodos de exposición de luz solar.
- Estudiar y desarrollar películas de  $\text{TiO}_2$  como recubrimiento de superficies para aplicaciones tecnológicas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agudelo L. Morimitsu<sup>1</sup>, Escobar D., De La Roche Yepes J. Restrepo E., Arango P. (2014). Producción de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por la técnica de arco catódico. *Scientia et Technica* Año XIX, Vol. 19, No. 1, marzo de. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701

Ali S., Shahrokh A., Ali R., Sabour R., Chu P. (2011) Improved tribological properties of TiC with porous nanostructured TiO<sub>2</sub> intermediate layer. *Materials Chemistry and Physics* 131 420–424

Arconada N. (2012). Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. España. TESIS. Universidad Autónoma de Madrid. 317 págs.

Arias A. (2009). Determinación de parámetros óptimos para la obtención de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa mediante la técnica magnetron sputtering d.c. Colombia. TESIS. Universidad del Valle. Santiago de Cali. 68 págs.

Arteaga Durán A. (2014). Estudio de películas delgadas de WO<sub>3</sub> depositadas por la técnica de Sputtering reactivo. TESIS. CIMAV. Chihuahua, Chih. 46 págs.

Ayieko O., R. J. Musembi<sup>1</sup>, S. M. Waita<sup>1</sup>, B. O. Aduda<sup>1</sup>, P. K. Jain. (2012). Structural and Optical Characterization of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis on Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coated Glass Slides C. *International Journal of Energy Engineering* 2(3): 67-72

Álvarez C., Doménech C. M. (2016) Aplicación de la técnica de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizado-microanálisis de rayos X a colecciones numismáticas. *Arché*. Publicación del instituto universitario de restauración del patrimonio de la upv - núms. 11 y 12.

Bartic M., Sacarescu L. y Harabagiu V. (2013). Optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel method. *Rev. Roum. Chim.* 58 (2-3),105-111

Bedoya A. H. (2015). Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas. TESIS. México. Universidad de Nuevo León. 100 págs.

Bohórquez A., Quiroz H. P., Anderson D. (2016). Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> depositadas por el Método de deposición en baño químico para

aplicaciones en sensores UV. Información Tecnológica Vol. 27(6), 185-192 doi: 10.4067/S0718-07642016000600019.

Calderón J. (2016). Estudio de las Propiedades Ópticas y Eléctricas del compuesto  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  usado para aplicaciones en Espintrónica. Colombia. TESIS. Universidad nacional de Colombia. 114 págs.

Callister W., (2009) Introducción a la ciencia e Ingeniería de los materiales. México. Limusa Wiley. S.A. de C. V. Grupo Noriega Editores

Calle P. D. B. (2012). Evaluación del  $TiO_2$  soportado en vidrio pyrex para degradación fotocatalítica. Colombia. TESIS. Universidad Tecnológica de Pereira. 80 págs.

Castañeda K. A., Cuellar II.P., Castillo J. (2015). Síntesis, estudio estructural y eléctrico a altas temperaturas de polvos de  $TiO_2$  más carbón activado. FMIO, Universidad del Quindío, Colombia.

Castillo A. (2009). Crecimiento y Caracterización de Películas de  $TiO_2$  preparadas por electrodeposición pulsada. México. TESIS. Instituto Politécnico Nacional. 61 págs.

Chiappim W., Testoni G.E., Moraes, R.S. Pessoa R.S., J.C. Sagas, F.D. Origo, Vieira L., Maciel H.S. (2016) Structural, morphological, and optical properties of  $TiO_2$  thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. Vacuum 12391-102

Ching E., Watson A., Miranda H., Abrego I. (2016). Optical Properties of Multilayers  $TiO_2/SnO_2:F$  Thin films (Energy and Environment). Volume 1, Issue 46. pp. 3133-3138  
DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2016.281>

Clavijo J. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) (2013). Revista Elementos - Número 3 - Bogotá – Colombia.

Collado L. (2015). Fotosíntesis Artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos en la reducción fotocatalítica de  $CO_2$ . España. TESIS. Universidad Rey Juan Carlos. 299 págs.

Delgado. M. C. (2008). Fotocatalizadores nanoestructurados de  $TiO_2$  y Fe- $TiO_2$  para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. TESIS. España. Universidad Autónoma de Madrid. 245 págs.

Díaz, J., Oncins G. (2014). Microscopía de Fuerzas Atómicas. Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, Editors: J.R.Seoane, L.Calvo, pp.27-37.

Díaz C. E., Vallejo W. A., Navarro K.  $TiO_2$  (2015). Thin Films Prepared by Doctor Blade and Spin Coating Methods. Elements, Vol.5.



Edynoor O., Warikh A.R.M., Moriga T., Murai K. and Manaf M.E.A. (2017). Transparent coating oxide – indium zinc oxide as conductive coating: a review Rev.Adv. Mater. Sci. 49 150-157

Escobar A. L, Campos E., Falcon B. T., Carapia M. L., Haro Poniatowski E., Camacho L. M.A. (1999). Síntesis y Caracterización de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por ablación láser. MX0100071

Fazli F.I.M, N. Nayan, M.K. Ahmad, M.L. Mohd Napi, N.K.A. Hamed & N.S. Khalid. (2016). Effect of annealing temperatures on  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by spray pyrolysis deposition method. Sains Malaysiana 45-8: 1197–1200

Filipovic L. Selberherr S., Mutinati G., Brunet E., Steinhauer S., Köck A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank F. (2014) Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques. Microelectronic Engineering. N°117. 57–66

Flávia A., Silva R., Nelcy D., Mohallem S., Viana M. (2017). Titanim dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and silver/titanium dioxide ( $\text{Ag/TiO}_2$ ) thin films with self-cleaning properties. Research Article, 8(4), 444-448 Advanced Materials Letters. Copyright. VBRI Press 444

Galeano L., Navío J., Restrepo G. y Marín J. (2013) Preparación de sistemas de óxido de Titanio/óxido de Silicio ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) mediante el método solvotérmico para aplicaciones en fotocatalisis. Información Tecnológica Vol. 24(5), 81-92

Gallardo A. J. M. (2000). Estudio del mecanismo de reacción de la oxidación de isopropanol sobre óxidos mixtos de Mn-Ti mediante espectroscopía FT-IR y cromatografía de gases. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 39 Núm. 3 mayo-junio -275.

Galvis J., Ramírez J., Montes L. C., Sánchez,J, Beltrán C.A., Barrero A. L., Morales J., Gómez L., Tirado J. (2009). Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; S1 (3): 975-983

Garcés G. L. F.; Mejía F., E. A.; Santamaría A., J.J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación, vol. 1, núm. 1, junio, pp. 83-92

García E. (2011). Películas delgadas de  $\text{TiO}_2+\text{ZnO}$  y sus Propiedades Fotocatalíticas. TESIS. México. Instituto Politécnico Nacional. 66 págs.

García F., Sánchez J. Muci J., Mazón C., Ortiz C. A. (1993) Películas semiconductoras policristalinas para aplicaciones fotovoltaicas: técnicas sencillas de fabricación. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 12, N° 1 Y 2.

Gossard A., Fabien F., Aloin C. (2017) Rheological properties of TiO<sub>2</sub> suspensions varied by shifting the electrostatic inter-particle interactions with an organic co-solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 522 425–432

Guzmán A. M., Fernández A. M., Franco Y., Bautista J.H. & Rodríguez Páez J.E.:(2007). Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 31(121): 529-536. ISSN 0370-3908.

Hanaor D.A.H., Triani G., Sorrell C.C. (2011) Morphology and Photocatalytic Activity of Highly Oriented Mixed Phase Titanium Dioxide Thin Films. *Surface and Coatings Technology* 205(12), 3659-3664,

Harvey W. Berger and Barry C. Cadoff. (1964). Polarographic analysis of Titanium (IV)-EDTA Complex: Application to Paint Pigments. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation.* Vol. 69C, No.1,

Hayder Adawiya J., Hassan R. Al A., Ghadab R. K., Chafic T. S. (2017) Exploring potential environmental applications of TiO<sub>2</sub> nanoparticles *Energy Procedia* 119 332–345

Hayder Adawiya J., Hassan R. Al A., Ghadab R. K., Jameel Z. (2018). Synthesis and photocatalytic activity for TiO<sub>2</sub> nanoparticles as air purification *MATEC Web of Conferences* 162, 05006.

Hernández S. (2014). Preparación y Caracterización de película ZnO y ZnO por rocío pirolítico para aplicación en celdas solares. México. TESIS. Instituto Politécnico Nacional. Altamira, Tamaulipas. págs.

Hincapié U. S. (2018). Deposición y Caracterización de Películas Delgadas de Óxidos por medio de la técnica Cvdad con aplicaciones en tecnología solar. TESIS. Colombia. Universidad Tecnológica de Pereira. 83 págs.

Huerta F. A. (2014). Estudio del Sistema In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en celdas solares de capa extremadamente delgada. TESIS. México. Universidad Autónoma de Nuevo León. 165 págs.

Hurtado M. (2014) Síntesis y Caracterización de Películas delgadas del Semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> y su uso como capa absorbente en celdas solares. Colombia. TESIS Universidad Nacional de Colombia. 118 págs.

Hussein S. (2013). Amorphous titanium dioxide ultra-thin films for self-cleaning surfaces. *Material Express.* Volume 3.

Ipohorski M. y Bozzano P. B. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia E Investigación* -Tomo 63 N°3 –44

Joshi, K.M. & Shrivastava, V.S. (2011) Photocatalytic degradation of Chromium (VI) from wastewater using nanomaterials like TiO<sub>2</sub>, ZnO, and CdS. *Appl Nanosci* 1: 147. <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0023-2>

Juma A., Oja Acik I., Oluwabi A.T., Mere A., Mikli V., Danilson M., Krunks M. (2016) Zirconium doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by chemical spray pyrolysis Applied Surface Science 387 539–545.

Juma A., Oja Acik I., Oluwabi A.T., Mere A., Mikli V., Danilson M., Krunks M. (2015) Effect of solution composition on anatase to rutile transformation of sprayed TiO<sub>2</sub> thin films. Thin Solid Films 594 287–292

Kaneko S., Kumara R.G.A., Kawasaki S. and Kaneda I. (2009). Spray pyrolysis deposition for thin-film formation and its application to DSC study. 24th EU PVSEC, Hamburg, 21-25 September. Droplets

Kashiwaya Shun. Morasch J., Verena Streibel V., Toupance T., Wolfram J., and Klein A. (2018). The Work Function of TiO<sub>2</sub>. Surfaces. SUNCAT Center for Interface Science and Catalysis, SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, USA.

Kleiman A. (2011). Crecimiento de películas de dióxido de titanio con un arco catódico: funcionalización de superficies. Argentina. TESIS. Universidad de Buenos Aires. 121 págs.

Koo Bon-Ryul, Dong-Hyeun Oh, Hyo-Jin Ahn. (2018). Influence of Nb-doped TiO<sub>2</sub> blocking layers as a cascading band structure for enhanced photovoltaic properties. Applied Surface Science 433 27–34

Kozhukharov, S & Tchaoushev, Stilian. (2013). Spray pyrolysis equipment for various applications. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 48. 111-118.

Kumar S. Girish and K. S. R. Koteswara Rao. (2014). Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. Nanoscale, 6, 11574

Kuzmenko A. B. (2016). Guide to reffit. Available at: <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html> (accessed 7 January 2004).

Landmann M., Rauls E. and Schmidt W.G. (2012) The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. Journal of physics: condensed matter. J. Phys.: condens. Matter 24 195503 (6pp)

Leguizamón J., Quiñones C., Espinosa H., Sarria V. (2010). Fotosensibilización de TiO<sub>2</sub> con Un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua. Rev. U.D.CA Act. & Div. Cient. 13 (2): 185-190

Licznerski, B., (2004), Thick-film Gas Microsensors Based on Tin Dioxide, Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences, 52 (1), 37-42

Liu Y., Huili R., Jiajie F., Xiaoli Z., Jing M., G. Shao. (2017) Fabrication and photovoltaic performance of niobium doped TiO<sub>2</sub> hierarchical microspheres with exposed {001} facets and high specific surface area Applied Surface Science 410 241–248

Llano B., Marín J.M., Restrepo G., Ríos L.A. (2007). Síntesis, Caracterización Y Evaluación Fotocatalítica De Óxidos Mixtos Titanio-Silicio. Scientia et Technica Año XIII, No 36, septiembre. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701

López P. E. A. (2012). Síntesis y Caracterización de Películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con hierro al 10%. TESIS. Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 128 págs.

Mahbubul I.M., Saidur R., Amalina M.A. (2012). Investigation of viscosity of R123-TiO<sub>2</sub> Nano refrigerant. International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME), Vol. 7 No. 2, 146-151

Maimone A., Camero S., Blanco S. (2015). Caracterización del TiO<sub>2</sub> obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 30, N° 1, pp. 189-200

Manoharam C. Arunachalam A., Dhanapandian S. (2016) Effect of deposition parameters on the properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis J Sol-Gel Sci Technol 77:119–135. DOI 10.1007/s10971-015-3836-8

Manoharam C. Sridhar, R. (2012). Physical properties of spray pyrolysed TiO<sub>2</sub> International Journal of Recent Scientific Research. Vol. 3, Issue, 9, pp.775 -777, september,

Martínez L. (2005). Fabricación y Caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc. México. TESIS. Instituto Politécnico Nacional. 91 págs.

Mazur M. (2017) Analysis of the properties of functional titanium dioxide thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering with various O<sub>2</sub>: Ar ratios. Optical Materials 69 96-104

Mendoza-Anaya D., P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández y V. M. Castañeda. (2004). Caracterización microestructural y morfología del TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes Rev. Mex. Fís. 50 S1 12–16

Mesa F., Ballesteros V., Dussan A. (2014). Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> a través del método de Wolfe. Univ. Sci. Vol. 19 (2): 123-131 doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ccop

Min Lai; Haibo Y. (2018). Synthesis and photocatalytic properties of ultra-smooth TiO<sub>2</sub> thin films with superhydrophilicity. International Journal for Innovation Education and Research. Online ISSN: 2411-2933, Vol 6 No 03

Miranda, H. (2014). Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y su potencial uso como TCOs. Panamá. TESIS. Universidad de Autónoma de Chiriquí.

Miranda N. (2015). Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO<sub>2</sub> inmovilizado e irradiación solar. TESIS. España. Universidad de Almería.

Moltó L. M. (2010). Estudio de materiales cerámicos de alta constante dieléctrica basados en CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. TESIS. España. Universidad Autónoma de Madrid. 217 págs.

Montes de Oca J.A., Ceballos A.J., Galaviz-P. J. Manau J.P., Lahaye M., y Muñoz S. J. (2010). Preparación de películas delgadas del sistema Ti-Al-O mediante rf-sputtering. Revista Mexicana de Física. Vol. 56 N°2.

Montenegro H. A., Cerón N. M. y Rodríguez Páez J.E. (2008). Uso de métodos químicos para sintetizar nanopartículas de SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N° 44. pp. 43-51.

Morones E. M.M., Pantoja E. J. C., Proal N. J. B., Cháirez H. I., J. Reyes N. y Ávila S. M. (2017). Uso de un reactor de placa plana (TiO<sub>2</sub>/vidrio) para la degradación de 2,5-diclorofenol por fotocátalisis solar Rev. Int. Contam. Ambie. 33 (4) 605-616, Doi: 10.20937/Rica.2017.33.04.05

Morozova B., Parkhomenko, R., Zharkova N., Galina V. Shubin, Y., Trubin, S., Kriventsov V., Kuchumov B., Koretskaya P.T., Igumenov, I. (2012). Deposition of Au Thin Films and Nanoparticles by MOCVD. Chemical Vapor Deposition. 18. 10.1002- 07004.

Morrison R., Boyd R. 1959. Organic Chemistry. pp 700-701

Mosquera E., Rosas N., Debut A., Guerrero V.H. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel. Revista Politécnica, Vol. 36, No. 3

Muaz A. K. M. · Hashim U. · Fatimah Ibrahim · Thong K. L. · Mohktar Mas S. · Wei-Wen Liu. (2015). Effect of annealing temperatures on the morphology, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by the sol- gel method and deposited on Al/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si. Microsyst Technol. DOI 10.1007/s00542-015-2514-72. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Muna M. A., Abdulridha A. R. (2017) Influences of heat treatment on superconducting properties of Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub> (nanoTiO<sub>2</sub>) Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub>. Thin film deposited on different substrates. International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES17, 21-24, Beirut Lebanon

Muñoz B. M. (2015). Sistemas fotocatalíticos de nanocompuestos basados en TiO<sub>2</sub>: estudios de actividad, caracterización y modelado bajo iluminación UV y tipo solar. TESIS. España. Universidad Autónoma de Madrid. 274 págs.

Nakaruk, D. Ragazzon, C.C. Sorrell. (2010) Anatase thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88 98–101

Ngaini Z., Zie Wei Sie C. (2017). Incorporation of Kojic Acid-Azo Dyes on TiO<sub>2</sub> Thin Films for Dye Sensitized Solar Cells Applications. *Hindawi. Journal of Solar Energy*, Article ID 2760301, 10 pages

Nandang M., Ifa K R, Hartatiek L. and Abdulloh F. (2017) The effect of TiO<sub>2</sub> thin film thickness on self-cleaning glass properties. *International Conference on Physical Instrumentation and Advanced Materials IOP Publishing IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 853 012035 doi :10.1088/1742-6596/853/1/012035.

Nevárez M.C., Espinoza-P.J., Quiroz F., Bunsho O. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. *Avances en Química*, 12(2-3), 45-59

Ochoa Y., Ortegon Y. Rodríguez P. J. (2010). Synthesis of TiO<sub>2</sub>, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N° 52 pp. 29-40.

Oja A., Junolainen A., V. Mikli V., M. Danilson M., M. Krunks M. (2009), Growth of ultra-thin TiO<sub>2</sub> films by spray pyrolysis on different substrates Article in *Applied Surface Science*.

Otálora D. M. (2014). Estudio de propiedades eléctricas y ópticas de recubrimientos nanoestructurados de bismuto y óxido de bismuto. TESIS. Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 177 págs.

Otálora D. M, Orozco G., Olaya J. (2015). Microestructura y propiedades ópticas de películas de bismuto y óxido de bismuto depositadas con magnetron desbalanceado. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* 39(150):18-25

Padrón K., González B., Forcade F., Zumeta I. y Vigíl E. Propiedades ópticas del dióxido de titanio mesoporoso y nanocristalino obtenido con la técnica de doctor blade. *Rev. Cub. Fis.* **33**, 27 (2016).

Parejo P. Materiales sol-gel ópticos para protección UV. (2018) Aplicaciones en sistemas terrestres y aeroespaciales. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA).

Parra R., Villegas E., y Ramaio L. (2018) Métodos de medición de espesores de películas delgadas basadas en óxidos semiconductores. *Revista Mexicana de Física* 64. 364–367

Pastrana Y. (2012). Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de MoO<sub>3</sub> crecidas en atmósferas de O<sub>2</sub> por el método de evaporación asistida con láser de CO<sub>2</sub>. TESIS. Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 75 págs.

Patil G. E., Kajale D. D., Gaikwad V. B., and Jain G. H. (2012). Spray Pyrolysis Deposition of Nanostructured. International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology Article ID 275872, 5 pages Tin Oxide Thin Films.

Pérez E., Farfán T. M., Morales G., Murgia V., Sham E. (2015) Synthesis of N-TiO<sub>2</sub> Effect of the Concentration of Nitrogen in the Band Gap. *Procedia Materials Science* 8 649 – 655

Pravin S. Shinde, Pramod S., Patil Popat N., Bhosale,Z and Chandrakant H. Bhosalew. (2008). Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties of Sprayed TiO<sub>2</sub> Thin Films: Effect of Precursor Concentration. *J. Am. Ceram. Soc.*91[4]. 1266-1272

Pizarro P. (2005). Desarrollo de materiales basados en TiO<sub>2</sub> mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas. TESIS. España. Universidad Rey Juan Carlos. 317 págs.

Qi Hao, Xiuhua F., Shigeng S., Gibson D., Cheng Li, H., and Yongjing S. (2018) Investigation of TiO<sub>2</sub> thin film deposited by microwave plasma assisted sputtering and its application in 3D Glasses. *Coatings*, 8, 270; doi:10.3390/coatings8080270

Quiñones S. C. A. (2012) Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes. *Revista Elementos - Volumen 2. Número 1*

Quiroz H., López, S.M.; Calderón, J.A.; Dussán-Cuenca, A. (2014). Medidas de Transmitancia Espectral sin la Presencia de Franjas de Interferencia: Un Modelo para la Obtención de las Constantes Ópticas en Películas Delgadas Semiconductoras. *Revista EIA*, 11(Edición especial N.1) marzo, pp. 61-67.

Quiróz H. (2014). Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su aplicación en sensores ópticos. Colombia. TESIS. Universidad Nacional de Colombia. 99 págs.

Ranveer S., Kumar M., Mahesh S., Avanendra Singh, Biswarup Satpati, Tapobrata Som. (2017). Growth of TiO<sub>2</sub> thin films on chemically textured Si for solar cell applications as a hole-blocking and antireflection layer. *Applied Surface Science* 418. 225–231

Requena Alberto, Zúñiga José. (2004). Espectroscopía. Pearson Education S.A., Madrid, España. 2004 p.p.

Reyes A. (2015). Síntesis y caracterización de películas delgadas transparentes y conductoras (base ZnO) para el aprovechamiento de la energía solar. TESIS. Chihuahua, México.131 págs.)

Reynaud M. A.G., Cuevas Arteaga C. (2013). Preparación de nanoestructuras porosas de TiO<sub>2</sub> por anodización a bajo potencial en electrolito acuoso de CH<sub>3</sub>COOH/HF. *Superficies y Vacío*, 26(2) 64-70, junio de 2013.

Ríos E. (2013). Estudio de la Síntesis, caracterización microestructural, propiedades ópticas y fotocatalíticas de películas delgadas de óxidos metálicos. Chihuahua, México. TESIS. Centro de investigación de Materiales Avanzados (CIMAV). 126 págs.

Roberts J., Caserio M. 1964. Basic Principles of Organic Chemistry. pp 531-536

Rodríguez J. Ábrego I. Watson A., Ching E. (2012). Caracterización de fibras a base de óxido de estaño en la estequiometría  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  para aplicaciones como sensor de gases. Ibersensor IIB12-08, octubre 2012, pp.16-19.

Rodríguez P. J. E., Mafla A., Andrade G., Durán A. (2004), "Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice-titanía: uso de acetilacetona", Bol. Soc. Esp. Cerámica y vidrio, 43 (1)

Rodríguez J. E., Parada B., Ortíz C. Vera E. Bautista J. (2007). Recubrimientos anticorrosivos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , obtenidos a partir de suspensiones Sol-Gel, aplicados sobre aceros AISI 304 y sometidos a condiciones de operación industrial. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. ISSN 0122-1701

Rozati S.M. Z. Bargbidi S. (2011). Formation of transparent and ohmic nanostructure thin films of fluorine-doped indium oxide prepared by spray. Photovoltaic technology.

Sader J., Borgani R., Gibson C, Haviland D., Higgins M., Kilpatrick J., Lu J., Mulvaney P., Shearer C., Slattey A., Thoren Per-Anders, Jim Tran, Zhang H., Zhang Hongrui, and Tian Zheng. (2016) "A virtual instrument to standardise the calibration of atomic force microscope cantilevers" Review of Scientific Instruments, **87** 093711

Saniz M. G. L. (2014). Procesos de hidrólisis y condensación a partir de Titanatrano en la obtención de películas delgadas de óxido de titanio. TESIS. Bolivia. Universidad Mayor De San Andrés. 72 págs.

Santamaría M. (2012). Caracterización de películas delgadas de  $\text{VO}_2$  en ventanas inteligentes. Panamá. TESIS. Universidad de Panamá. 106 págs.

Scanlon D., CharlesW., Dunnill, B. J., Shevlin S, Andrew J. L., Scott M., Woodley C. Catlow R., Powell M., Palgrave R., Parkin I., Watson G., Keal T., Sherwood P., Aron W. and Sokol A. (2013). Band alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ . | doi: 10.1038/nmat3697

Sauthier G. (2012). Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de  $\text{TiO}_2$  para aplicaciones fotocatalíticas activadas por radiación UV. Barcelona, España. TESIS. Universidad Autónoma de Barcelona. 180 págs.

Setyawati H., Darmokoesoemo H., Faidur H., Permana R. (2017). An excellent way to prepare conductive glass using a simple glass plate aiming a promising solar cell. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 6.



Shu R. Ying Gan, H. L., Tan D. (2016). Preparation and rheological behavior of ethylene glycol based TiO<sub>2</sub>nanofluids. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 509 86–90

Smith G. et al. (2013). Measuring the work function of TiO<sub>2</sub> nanotubes using illuminated electrostatic force microscopy J. Phys.: Conf. Ser. 471 012045

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (2005). APHA. AWWA. WEF. 21th edition

Thilini I. (2017). Comparison of TiO<sub>2</sub> nanoporous films in hybrid organic-inorganic solar cells. Energy Procedia 110. 109 – 114.

Tirado G. S. y Olvera A. R. (2014). Propiedades de películas delgadas ZnO/Cr preparadas por sol-gel. ISSSD

Tolosa J., Ortiz C. (2014). Caracterización de películas delgadas mediante el difractor X'pert-Pro Panalytical. Revista de Física, No. 48E.

Trujillo H. C. A. (2010). Estudio de la Actividad catalítica del TiO<sub>2</sub> soportado en alúmina en la síntesis de ozono a partir de oxígeno por el método de descarga silenciosa. TESIS. Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 90 págs.

Tucto Salinas K. Y. (2012). Determinación de las constantes ópticas y el espesor de películas delgadas semiconductoras depositadas por pulverización catódica de radio frecuencia sobre sustratos ligeramente absorbentes en la región visible. TESIS. Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú. 77 págs.

Uzum A., Masashi Kuriyama M., Hiroyuki K., Yutaka K., Tanimoto K., Fukui H., Taichiro I., Tomitaro H., and Ito S. (2017), Sprayed and Spin-Coated Multilayer Antireflection Coating Films for Nonvacuum Processed Crystalline Silicon Solar Cells, Hindawi International Journal of Photoenergy Volume 2017, Article ID 3436271, 5 pages

Vaiciulis I., Girtan M., Stanculescu A, Leontie L., Farid H., Stefan A. (2012). On titanium oxide spray deposited thin films for solar cells applications. Proceedings of the romanian academy, Series A, Volume 13, Number 4, pp. 335–342

Valencia S., Marín J. M. and Restrepo G. (2010). Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the Sol-Gel method and a hydrothermal treatment. The open materials science journal, 4, 9-14

Venkatachalam T., Renugadevi R., Narayanasamy R., Prabahar S. and P.Krishnamurthi. (2016). Structural, optical and photocatalytic activity. Studies of cobalt doped TiO<sub>2</sub> nano thin films. Rasayan Journal Chem. Vol. 9 | No. 2 |125 - 132 |

Zaky K. (2017). Grain size reduction on nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films due to annealing RSC Adv. 7, 30295

Zayadhi R.A, F. Abu Bakar (2017) Comparative study on the performance of Au/F-TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized from Zamzam water and distilled water under blue light irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 346 338–350

Zhang Q., Nan B., Xinqiang W., Xinde H., Xinhan M., Mohamed C. and Dongling M. (2016). Advanced Fabrication of chemically bonded Graphene/TiO<sub>2</sub>. Continuous fibers with enhanced broadband photocatalytic properties and involved mechanisms exploration. Scientific Reports 6:38066 | DOI: 10.1038/srep3